

**Elektronische Struktur dünner Halbleiterfilme
(Chalkopyrite) als Absorbermaterialien für
Dünnschichtsolarzellen**

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Carsten Lehmann

geboren am 24.01.1971 in Berlin

Gutachter: Professor Dr. Christian Pettenkofer

Gutachter: Professor Dr. Dieter Schmeisser

Gutachter: Professor Dr. Norbert Esser

Tag der mündlichen Prüfung: 11.12.2007

Meiner Familie...
...und mir

“This section may give the reader the impression that one is dealing with some sort of alchemy rather than with physics. This impression is not completely unfounded.”

Stefan Hüfner

“Bandstructure and ARUPS” in

“Photoelectron Spectroscopy” [Hüfn1996]

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Materialsystem CuInS₂	6
2.1.1 Kristallstruktur	6
2.1.2 Brillouin-Zone	8
2.1.3 Zwillingsbildung	9
2.2 Bandstrukturberechnungen	10
2.2.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT)	12
2.2.2 Berechnungen von CuInS ₂ -Bandstrukturen	14
2.3 Herstellungsmethoden dünner CuInS₂-Filme	16
2.3.1 Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)	19
2.3.2 Molecular Beam Epitaxy (MBE)	20
2.3.3 Gas Source Molecular Beam Epitaxy (GSMBE)	21
2.3.4 Di-Tert-Butyldisulfid (TBDS)	21
2.3.5 Verwendete Substrate	23
2.4 Photoelektronenspektroskopie (PES)	25
2.4.1 Theoretische Beschreibung der Photoelektronenemission	27
2.4.2 Polarisisationseffekte	31
2.4.3 Charakteristische Anteile von Photoelektronenspektren	32
2.4.4 Auswertung der Photoelektronenspektren	35
2.4.5 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARUPS)	38
2.5. Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	40
3 Experimentelles	45
3.1 Integriertes System	46
3.1.1 GSMBE-Kammer mit TBDS	46
3.2 Probenpräparation	47
3.2.1 Nasschemische Präparation der Substrate	48
3.2.1.1 Silizium (111)	48
3.2.1.2 Galliumarsenid (100)	48
3.2.1.3 Galliumarsenid (111)	49
3.2.2 Präparation der CuInS ₂ -Proben	50
3.2.2.1 Abscheidung der CuInS ₂ -Filme	50
3.2.2.2 Präparation der CuInS ₂ -Spaltfläche	51
3.3 Bandstrukturmessung mittels ARUPS	52
3.3.1 Auswahl des Anregungsenergiebereichs	52
3.3.2 Kalibrierung der Energieskala	53
3.3.3 Orientierung der (001)- und (112)-Oberflächen	53
3.3.4 Feinjustage der Probe	60
3.3.5 Aufbereitung der Spektren	61
3.4 CuInS₂-Bandstrukturen nach Eyert	63
4 CuInS₂-Proben	69
4.1 CuInS₂ auf Silizium	70
4.1.1 Charakterisierung des Si (111)-Substrates	70
4.1.2 Abscheidung von CuInS ₂ auf Si (111) mittels TBDS	71

4.1.3 Abscheidung von Cu auf Si (111)	77
4.1.4 Zusammenfassung	78
4.2 CuInS₂ auf Galliumarsenid	79
4.2.1 CuInS ₂ auf GaAs (111)A	79
4.2.1.1 Charakterisierung des GaAs(111)A-Substrates	79
4.2.1.2 Abscheidung von CuInS ₂ auf GaAs (111)A mittels TBDS	81
4.2.1.3 Zusammenfassung	83
4.2.2 CuInS ₂ auf GaAs (111)B	84
4.2.2.1 Charakterisierung des GaAs(111)B-Substrates	84
4.2.2.2 Abscheidung von CuInS ₂ auf GaAs(111)B mittels TBDS	86
4.2.2.3 Zusammenfassung	90
4.2.3 CuInS ₂ auf GaAs (100)	90
4.2.3.1 Charakterisierung des GaAs(100)-Substrates	91
4.2.3.2 Abscheidung von CuInS ₂ auf GaAs (100) mittels TBDS	92
4.2.3.3 Zusammenfassung	96
4.3 CuInS₂-Spaltfläche	96
4.4 Zusammenfassung	98
5 Bandstrukturmessungen	101
5.1 CuInS₂ (112)-Probe und Spaltfläche	103
5.1.1 k_{\perp} -Messung	103
5.1.2 k_{\parallel} -Messung	105
5.1.3 Zusammenfassung	107
5.2 CuInS₂ (001)	108
5.2.1 CuInS ₂ (001) Γ -T	109
5.2.2 CuInS ₂ (001) Γ' -N'	111
5.2.3 CuInS ₂ (001) Γ' -L'	114
5.2.4 Zusammenfassung	116
5.3 CuInS₂ (112)	116
5.3.1 k_{\perp} -Messung	117
5.3.2 k_{\parallel} -Messungen	118
5.3.3 Zusammenfassung	125
5.4 Effektive Massen	126
5.5 Zusammenfassung	128
6 Zusammenfassung und Perspektive	131
Abkürzungsverzeichnis	135
Literaturverzeichnis	137
Anhang	145
I Bandstrukturmessungen CuInS ₂ (112)	146
II Bandstrukturmessungen CuInS ₂ -Spaltfläche	150
III Bandstrukturmessungen CuInS ₂ (001)	153

1

Einleitung

Das Interesse an einer effektiven Alternative zu fossilen Energieträger ist im Hinblick auf eine überregionale und ökologisch verträgliche Energieversorgung in den letzten Jahren sprunghaft angestiegen. Die Photovoltaik bietet diesbezüglich aufgrund der emissionsfreien Umwandlung der unbegrenzt verfügbaren Sonnenenergie in speicherbare Elektrizität eine besonders elegante Art der Energiegewinnung. Der größte Nachteil der Photovoltaik liegt derzeit noch in den hohen Produktionskosten und der Abhängigkeit der Leistungsfähigkeit von äußeren Bedingungen. Daraus ergeben sich verschiedene Fragestellungen an die wissenschaftlichen Zweige der Forschung und Entwicklung. Diese umfassen einerseits die Maximierung der Quantenausbeute und Extraktion der erzeugten Photoelektronen, andererseits die Optimierung des Kosten-Nutzen-Verhältnisses durch Entwicklung neuer, kostengünstiger Produktionsverfahren von langlebigen Materialien.

Ein wichtiger Faktor für die Effizienz einer Solarzelle ist ihr Wirkungsgrad. Der theoretische Wirkungsgrad einer optimalen Solarzelle, die das gesamte Emissionsspektrum der Sonne ausnutzt, lässt sich thermodynamisch in einer Größenordnung von 80 % abschätzen. Ein einzelner Absorber kann allerdings nur einen Teil des Sonnenspektrums nutzen, was den erreichbaren Wirkungsgrad eines gegebenen Materials auf 5 - 35 % reduziert (**Abb. 1.1**) [Sze1981].

Dabei wirkt die Bandlücke des eingesetzten Halbleiterabsorbermaterials im Zusammenhang mit dem Sonnenemissionsspektrum als limitierender Faktor des Wirkungsgrades. Der Wirkungsgrad verhält sich proportional zum Produkt aus Photospannung und Photostrom. Es werden nur Photonen im Bereich der Bandlücke des Halbleiters aus dem Sonnenemissionsspektrum absorbiert. Photonen, deren Energie geringer liegt, bleiben ungenutzt. Photonen, deren Energie höher als die Bandlücke liegt, tragen zwar zur Erzeugung von Photoelektronen und damit zum Photostrom bei, allerdings kann die Photospannung nicht größer werden als die Bandlücke [Sze1981].

Aufgrund dieses Zusammenhangs ergibt sich der Wunsch nach einem Absorbermaterial mit einer optimalen Kombination aus Photospannung und -strom sowie des Photonenintegrals des Spektralbereichs der Sonne oberhalb der Bandlücke des Absorbermaterials. **Abbildung 1.1** zeigt den theoretischen Verlauf maximaler Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Bandlücke bei AM 1,5 auf der Erdoberfläche und die Position der Bandlücke einiger Absorbermaterialien [Lewe1995]. AM 1,5 steht für *air mass 1,5* und beziffert dabei die Weglänge des Sonnenlichtes in der Atmosphäre, den es unter einem Einstrahlungswinkel von ca. 42° zurücklegt, als das 1,5fache der Atmosphärendicke.

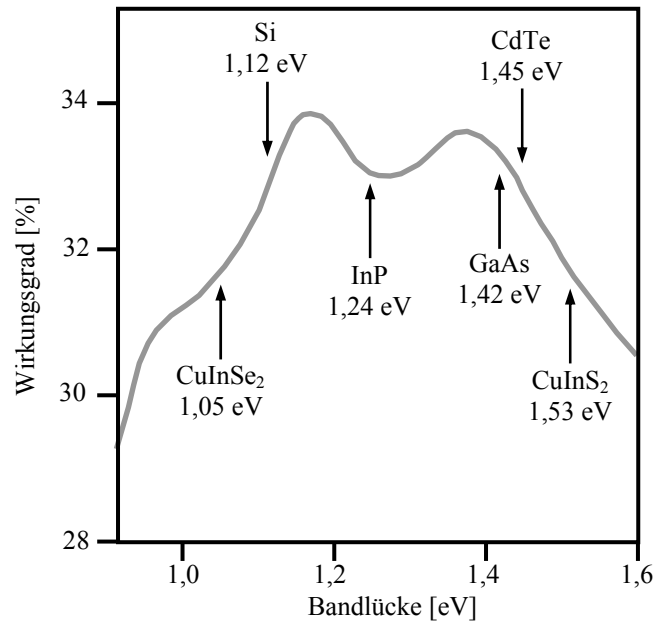


Abb. 1.1: Theoretischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Bandlücke bei Raumtemperatur und AM 1,5 [Lewe1995].

Ein Hauptteil der derzeitig kommerziellen Solarzellen basiert auf Silizium, das eine indirekte Bandlücke von 1,12 eV aufweist, und erreicht mit bis zu 26,8 % [Gree2003] Wirkungsgrade im Bereich der theoretischen Obergrenze (**Abb. 1.1**). Das in der Gewinnung kostspielige Silizium verfügt jedoch aufgrund der indirekten Bandlücke nur über einen geringen Absorptionskoeffizient ($\alpha=4,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bei 2 eV). CuInS₂, das zur Gruppe der Chalkopyrite gehört, besitzt dagegen bei einer direkten Bandlücke von 1,53 eV einen signifikant höheren Absorptionskoeffizient ($\alpha=36,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bei 2 eV). Daher lässt sich bei Verwendung von CuInS₂ der Materialaufwand für eine Absorberschicht entsprechend stark minimieren, wodurch die kostengünstigere Herstellung von CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen ermöglicht wird. Diese weisen mit ca. 3 - 5 μm nur noch ca. 1 % der Dicke der teureren Silizium-Solarzellen auf. Zudem zeigen sich CuInS₂-Solarzellen stabil in ihrer Performance gegenüber realistischen, suboptimalen Arbeitsbedingungen wie Temperaturerhöhung und Intensitätsschwäche [Lux-S2000]. Der Wirkungsgrad beträgt dabei allerdings bisher nur bis zu 12 % und bleibt damit deutlich hinter dem von Silizium-Solarzellen zurück [Klen2005].

Die Diskrepanz zwischen dem bisher realisierten Wirkungsgrad der CuInS₂-Solarzellen und ihrem theoretisch erreichbaren Wert von über 30 % zeigt, dass die Kapazitäten längst nicht ausgeschöpft sind. Die heutige Entwicklung und Realisierung von Silizium-Solarzellen profitiert von einem 20-jährigen Wissens- und Erfahrungsvorsprung gegenüber CuInS₂. Die bisherige Entwicklung von CuInS₂-Solarzellen erfolgt dagegen weitgehend empirisch, da das Materialsystem CuInS₂ im Gegensatz zu der verwandten Verbindung CuInSe₂ weniger gut untersucht ist. Unter Verwendung von CuInSe₂ lassen sich bereits Dünnschichtsolarzellen realisieren, deren Wirkungsgrad bei 21 % liegt [Gree2003]. Aufgrund der geringen Giftigkeit

sowie der größeren Verfügbarkeit des Schwefels gegenüber der des Selens wäre jedoch CuInS_2 zu bevorzugen. Allerdings erweist sich die Kombination aus hohem Dampfdruck und aggressivem, korrosivem Charakter des Schwefels in UHV-Systemen als ausgesprochen problematisch, was nicht zuletzt der Grund für die Zurückhaltung bei der Untersuchung und Charakterisierung des Materialsystems ist.

Viele grundlegende Eigenschaften von CuInS_2 , wie die elektronische Struktur, sind bisher noch unerforscht. Doch gerade die Kenntnis um die Bandstruktur eines Halbleiters ist für ein detailliertes „Solar Cell Engineering“ elementar, z. B. zur Optimierung der Performance von Multilayer-Solarzellen. Bei diesen werden verschiedene Materialien eingesetzt, die durch ihre Absorptionsspektren unterschiedliche Bereiche des Sonnenemissionsspektrums abdecken und so die Quantenausbeute maximieren [Dimr2007], [Lewe2004]. Ein derartig gezielter Einsatz eines Materials verlangt die Optimierung der Bandanpassung, wofür die Kenntnis um die Bandstruktur für verschiedene Oberflächen notwendig ist. CuInS_2 ist in dieser Hinsicht noch keiner empirischen Untersuchung unterzogen worden, obwohl theoretische Modellbetrachtungen für Chalkopyrite seit über 35 Jahren existieren [Popl1971].

Die vorliegende Arbeit ist als Glied einer aufeinander aufbauenden Abfolge von Dissertationen zu sehen, die sich der Aufgabenstellung widmen, die Wissenslücken hinsichtlich des Verbindungshalbleiters Kupferindiumdisulfid zu schließen. Im Rahmen der bereits erfolgten Arbeiten wurde eine *Molecular Beam Epitaxy (MBE)*-Anlage aufgebaut, mit deren Hilfe unter Verwendung diverser Substrate epitaktische CuInS_2 -Schichten mit definierter Orientierung und Zusammensetzung präpariert und hinsichtlich ihres initiellen Wachstums untersucht werden konnten [Hung1999], [Calv2002]. In dieser Arbeit soll nun die elektronische Struktur von CuInS_2 untersucht werden. Dabei gestaltet sich die Aufgabenstellung durch den Wunsch nach einer alternativen Präparationsmethode hinsichtlich des Schwefels in UHV-Systemen dreiteilig:

1. Während in den vorangegangenen Arbeiten eine elementare Schwefelquelle zum Einsatz kam, wurde in dieser Arbeit die Abscheidung von epitaktischen CuInS_2 erstmalig unter Verwendung eines schwefelorganischen Precursors auf verschiedenen Substraten erprobt.
2. Die elektronische Struktur von CuInS_2 wurde an ausgewählten Schichten unterschiedlicher Orientierung untersucht, die mittels des neuen Epitaxieverfahrens präpariert wurden.
3. Die korrekte Modellierung der Bandstrukturen von CuInS_2 durch ältere und neuere Berechnungen wurde anhand der Messungen überprüft. Vorangegangene Rechnungen beschränkten sich dabei auf hochsymmetrische Richtungen [Popl1971], [Popl1976], [Jaffl1983], [Laze2002]. In Zusammenarbeit mit V. Eyert vom Institut für Physik der Universität Augsburg konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch erstmals über einen Abgleich der Randbedingungen von Messung und Rechnungen eine Modellierung der Bandstrukturen jenseits hochsymmetrischer Richtungen überprüft werden.

Die Charakterisierung der präparierten Proben sowie die Untersuchung der Bandstrukturen erfolgte hauptsächlich unter Verwendung der oberflächensensitiven Techniken der Photoelektronenspektroskopie und Beugung niederenergetischer Elektronen.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden verschiedene für die vorliegende Arbeit grundlegende Teilbereiche der physikalischen Theorie und Praxis vorgestellt.

Das erste Kapitel behandelt das Materialsystem von Interesse, CuInS_2 , im Hinblick auf die Kristallstruktur sowie deren Erscheinungsbild im realen und reziproken Raum. Daran anschließend werden im zweiten Kapitel die bisher erfolgten theoretischen Bestimmungen der elektronischen Struktur von CuInS_2 und die verwendeten Methoden und Ansätze dargestellt.

Die darauffolgenden Kapitel widmen sich den verwendeten Methoden zur Präparation und Untersuchung der CuInS_2 -Schichten und deren elektronischer Struktur. Dabei behandelt das dritte Kapitel das verwendete Epitaxie-Verfahren und den Precursor, Di-Tert-Butyldisulfid (TBDS). Das dritte und vierte Kapitel geben einen Überblick über die Untersuchungsmethoden der Photoelektronenspektroskopie und der Beugung niederenergetischer Elektronen.

2.1 Das Materialsystem CuInS_2

CuInS_2 gehört einer Gruppe von ternären Halbleitern an, die eine logische Erweiterung der binären Halbleiter des Typs II-VI bzw. III-V sind. Ersetzt man in den binären Verbindungen II-VI bzw. III-V die Metallionen der Gruppe II bzw. III mit je zwei Kationen der Gruppen I-III bzw. II-IV, so erhält man die ternären, isoelektrischen Analoga I-III-VI₂ bzw. II-IV-V₂ [Kauf1974] (**Abb. 2.1**).

Viele derartige ternäre Verbindungen kristallisieren in der sogenannten Chalkopyrit-Struktur [Shay1975]. Diese Kristallstruktur ist nach dem natürlich vorkommenden Vertreter CuFeS_2 , dem sogenannten Kupferkies, benannt. In dessen Namensgebung spiegelt sich die Basis des binären Pyrit FeS_2 , das auch als Katzensgold bekannt ist, wieder. Kupferkies ist das häufigste Kupfermineral und der wichtigste Rohstoff zur Gewinnung von Kupfer. CuInS_2 , auch Roquesit genannt, ist neben CuInSe_2 ein typischer Vertreter der I-III-VI₂ Verbindungen.

Eine Zusammenstellung ausgewählter Eigenschaften von CuInS_2 befindet sich im Vergleich mit den verwendeten Substraten in **Tabelle 2.5** (**Kapitel 2.3**, Seite 32).

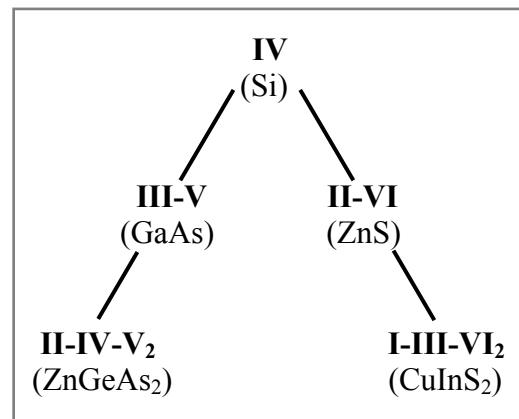


Abb. 2.1: Stammbaum der binären Halbleitergruppen und ihrer ternären Analoga.

2.1.1 Kristallstruktur

Das Kristallgitter von CuInS_2 ist tetragonal raumzentriert, Raumgruppe I-42d, und kann als Untergruppe der Zinkblende-Struktur aufgefasst werden. Die Zinkblende-Struktur lässt sich über zwei sich durchdringende kubisch flächenzentrierte Gitter ableiten, die um $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonalen zueinander verschoben sind. Die Chalkopyrit-Struktur ergibt sich aus einer Ordnung im Kationen-Untergitter, die sich über zwei Einheitszellen der Zinkblende-Struktur erstreckt, wie sie in **Abbildung 2.2** dargestellt ist.

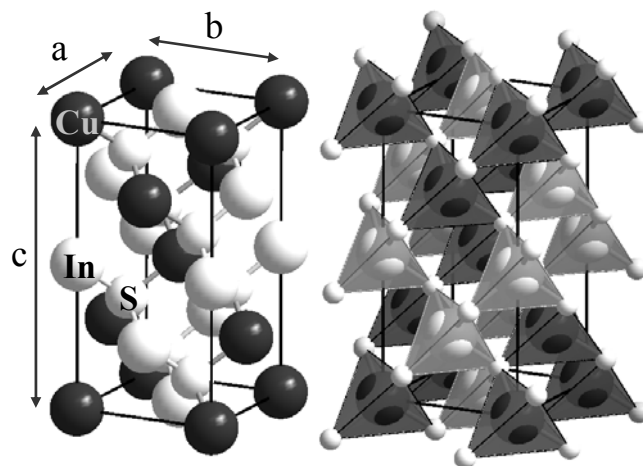


Abb. 2.2: Chalkopyritstruktur im Atom-Stabmodell und in der Darstellung der Tetraeder.

Dabei bilden die Anionen (Schwefel) Tetraeder-Konstellationen, die jeweils ein Kation (Kupfer oder Indium) einschliessen. Für die Chalkopyrit-Struktur ergibt sich aufgrund dieser Herleitung aus der Zinkblende-Struktur für die Gitterkonstanten $a = b$ und $c \cong 2a$. Aufgrund der unterschiedlichen Kationenelemente ergeben sich jedoch unterschiedliche Bindungslängen zwischen den Anionen und Kationen, was zu einer Verzerrung entlang der c-Achse

bezüglich der idealisierten Chalkopyrit-Struktur führt. Die Abweichung vom Idealwert $c/a = 2$ kann bis zu 10 % betragen, ist jedoch für CuInS₂ nur gering. Mit Bindungslängen für In-S bzw. Cu-S von 2,46 Å bzw. 2,335 Å ergeben sich für CuInS₂ Gitterkonstanten von $a = b = 5,523$ Å und $c \approx 2a = 11,133$ Å und damit eine Verzerrung von 2 % ($2 - c/a \approx 0,02$) [Abra1973], [Nool1974]. Analog dazu ergibt sich eine Abweichung von der idealen $\frac{1}{4}$ -Verschiebung der kubisch-flächenzentrierten Gitter. Bei CuInS₂ beträgt diese Verschiebung statt der idealen 0,25 nur 0,2295 [Abra1973].

Da sich das Kationenuntergitter aus Atomen unterschiedlicher Elemente zusammensetzt, sind auch andere Ordnungssequenzen möglich, die als Polytypen mit CuPt- und CuAu-Ordnung bekannt sind [Su1998], [Su2000]. Herrscht keine Kationenuntergitter-Ordnung vor, sondern sind die unterschiedlichen Kationen statistisch verteilt, so reduziert sich die Einheitszelle zu einer Zinkblende-Struktur, die auch Sphalerit genannt wird.

Die gemeinhin angegebenen Gitterkonstanten $a = b$ und c beziehen sich auf die Raumgruppe der Bravais-Gitter-Typen, die sich aus der Betrachtung der Symmetrieeigenschaften des Kristallgitters ableiten. Sie bilden jedoch nur für die primitiven Bravais-Gitter-Typen auch die dazugehörigen primitiven Gitterbasen, da sich flächen- bzw. raumzentrierte Gitterpunkte der Bravais-Gitter nicht durch eine ganzzahlige Linearkombination der zu den Gitterkonstanten gehörigen Vektoren erreichen lassen.

Für Bravais-Gitter mit zentrierten Gitterpunkten müssen die primitiven Gittervektoren gefunden werden, die die zugehörige primitive Einheitszelle aufspannen. Für das tetragonal raumzentrierte Bravais-Gitter des Chalkopyrits sind die kartesischen Koordinaten der primitiven Gittervektoren in Abhängigkeit der Gitterkonstanten a und c in **Tabelle 2.1** zusammengefasst und in **Abbildung 2.3** dargestellt.

Das reziproke Gitter ergibt sich dann als Transformierte des Ortsraumgitters im Impulsraum über die Konstruktionsvorschrift [Sze1981]:

Dies bewirkt für das im Ortsraum tetragonal raumzentrierte Gitter des Chalkopyrits eine

$$g_1 = \frac{2\pi}{V} \cdot (a_2 \times a_3)$$

$$g_2 = \frac{2\pi}{V} \cdot (a_3 \times a_1)$$

$$g_3 = \frac{2\pi}{V} \cdot (a_1 \times a_2)$$

mit dem Volumen der Einheitszelle

$$V = a_1 \bullet (a_2 \times a_3)$$

Transformation in ein tetragonal flächenzentriertes

Tab. 2.1: Kartesische Koordinaten der primitiven Gittervektoren des tetragonal raumzentrierten Bravais-Gitters.

Primitiver Gittervektor	Koordinaten		
	x	y	z
a₁	-a/2	a/2	c/2
a₂	a/2	-a/2	c/2
a₃	a/2	a/2	-c/2

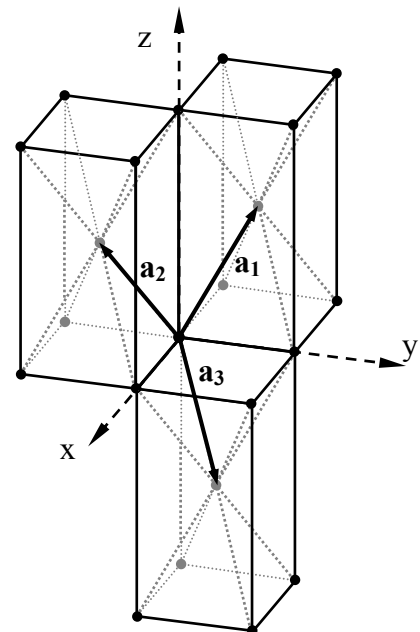


Abb. 2.3: Primitive Gittervektoren des tetragonal raumzentrierten Bravais-Gitter-Typs.

Gitter im Impulsraum (**Abb. 2.4**). Die resultierenden kartesischen Koordinaten der reziproken primitiven Gittervektoren des Chalkopyrits sind in **Tabelle 2.2** zusammengefasst.

Tab. 2.2: Kartesische Koordinaten der primitiven Gittervektoren des tetragonal flächenzentrierten Bravais-Gitters im Impulsraum.

Reziproker Gittervektor	Koordinaten		
	x	y	z
\mathbf{g}_1	0	$2\pi/a$	$2\pi/c$
\mathbf{g}_2	$2\pi/a$	0	$2\pi/c$
\mathbf{g}_3	$2\pi/a$	$2\pi/a$	0

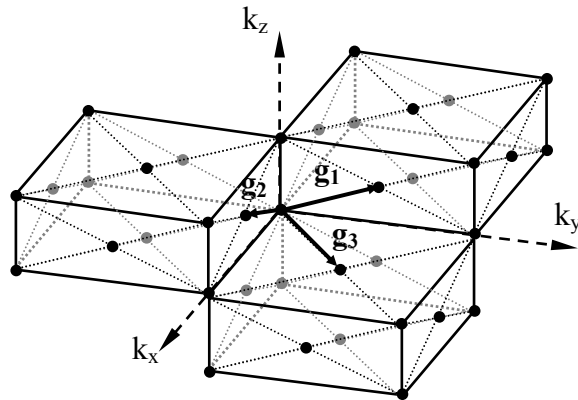


Abb. 2.4: Primitive Gittervektoren des tetragonal flächenzentrierten Gitters im Impulsraum.

2.1.2 Brillouin-Zone

Das durch die primitiven Gittervektoren aufgespannte reziproke Gitter kann um einen Nullpunkt herum in Brillouin-Zonen aufgeteilt werden, die im Allgemeinen mit den Elementarzellen nicht übereinstimmen. Die Brillouin-Zone ist die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters eines Festkörpers. Die Konstruktion der ersten Brillouin-Zone erfolgt entsprechend durch die Errichtung der Mittelebenen auf den Verbindungslinien von einem Ursprungsgitterpunkt zu den nächsten Gitterpunkten und der Ermittlung des kleinsten von ihnen eingeschlossenen Volumens. Die Brillouin-Zonen höherer Ordnung können durch Erweiterung auf Gittervektoren zu weiter vom Ursprungsgitterpunkt entfernten Gitterpunkten konstruiert werden. In der Brillouin-Zone sind sämtliche Symmetrieeinformationen der Kristallgitterstruktur enthalten [Berg1992].

Abbildung 2.5 zeigt die erste Brillouin-Zone des Chalkopyrits mit den eingezeichneten wichtigsten Punkten hoher Symmetrie. Der Verlauf der elektronischen Eigenschaften kann über die Symmetriepunkte der ersten Brillouin-Zone charakterisiert werden. Die Nomenklatur der Symmetriepunkte variiert mit der Art des Bravais-Gitters und ist für das Chalkopyrit nicht immer eindeutig, da es häufig in Bezug auf die Brillouin-Zone des verwandten kubisch raumzentrierten reziproken Gitters des Sphalerits betrachtet wird. Diese ist allerdings gegenüber der des Chalkopyrits um 45 ° um die z-Achse verdreht und von höherer Symmetrie [Kauf1974], [Alon2001]. Die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur der hochsymmetrischen Punkte richtet sich nach Poplavnoi *et al.* [Popl1971], wie sie in einer der frühesten Veröffentlichungen hinsichtlich der Berechnung der Bandstrukturen von Chalkopyrit eindeutig definiert wurde. In **Tabelle 2.3** befinden sich die zugehörigen Koordinaten der Symmetriepunkte. Zusätzlich sind der Vollständigkeit halber die von Poplavnoi nicht benannten Konstruktionpunkte K und W in Abbildung und Tabelle aufgeführt.

Tab. 2.3: Kartesische Koordinaten der Hochsymmetrie-Punkte in Abhängigkeit der Gitterkonstanten.

Punkt	Koordinaten		
	x	y	z
Γ	0	0	0
T	0	0	$2\pi/c$
N	π/a	π/a	0
L	π/a	0	π/c
P	π/a	π/a	π/c
K	$\pi/a + \pi a/c^2$	0	0
W	$\pi/a + \pi a/c^2$	$\pi/a - \pi a/c^2$	0

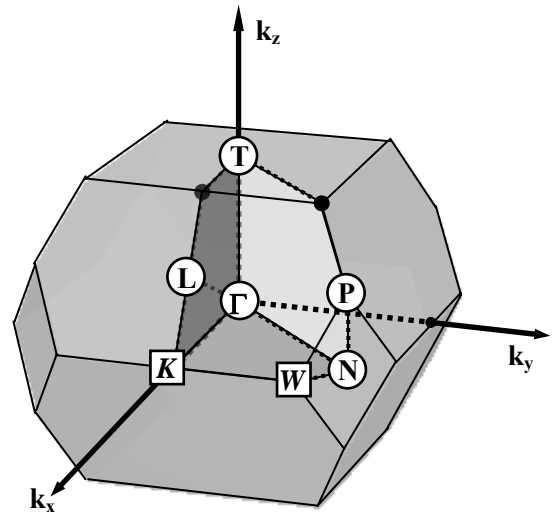


Abb. 2.5: Brillouin-Zone des Chalkopyrits mit den Hochsymmetriepunkten nach Poplavnoi *et al.* [Popl1971] sowie der Konstruktionpunkte K und W.

2.1.3 Zwillingsbildung

Natürlich vorkommende Chalkopyritkristalle sind oftmals verzerrt und verzwillingt [Alta1993]. Unter Zwillingen versteht man in der Kristallographie zwei oder mehrere systematisch verwachsene Individuen gleicher Kristallart, die sich dadurch auszeichnen, dass sie sich durch ein zusätzliches Symmetrieelement ineinander überführen lassen. Die Ursache der Verzwillingungen liegt in der Struktur des Kristalls begründet. Gestattet eine Wachstumsebene eine Umorientierung der Bausteine ohne eine wesentliche Änderung der Energiebilanz, so können Zwillinge entstehen. Besonders bei heteroepitaktischem Schichtwachstum stellen sie ein Mittel der Relaxation von Verzerrungen dar, die aufgrund der Gitterfehlانpassung auftreten. Sie können als Korngrenzen besonders hoher Ordnung aufgefasst werden.

Man unterscheidet Zwillinge nach der Art der sie ineinander überführenden Symmetrieelemente. Ausgehend von Zwillingselementen wie Drehachsen, einer Spiegelebene oder einem Inversionszentrum spricht man von Achsen-, Ebenen- oder Inversionszwillingen (**Abb. 2.6a**).

Von Chalkopyrit ist bekannt, dass es in der Natur häufiger verzwillingt als einkristallin wächst, wobei es vier Zwillingsgesetzen bzw. deren möglichen Kombinationen gehorcht [Korb2002] (**Abb. 2.6c**):

1. Zwilling nach der Spiegelebene (112)
2. Zwilling nach der zweizähligen Drehachse senkrecht auf der Ebene (112)
3. Zwilling nach der Spiegelebene (102)
4. Zwilling nach der Spiegelebene (100) bzw. zweizähligen Drehachse (001)

In Bezug auf die Kristallstruktur lassen sich zwei Klassen von Zwillingen unterscheiden. Ist das Zwillingsselement unter den Symmetrieeigenschaften der Gitterstruktur nicht vorhanden, so spricht man von klassischen Zwillingen. Gehört das Zwillingsselement jedoch zur Gittersymmetrie, spricht man von meroedrischen oder Parallelgitterzwillingen. Dabei fallen dann die reziproken Gitter zusammen [Ramd1978].

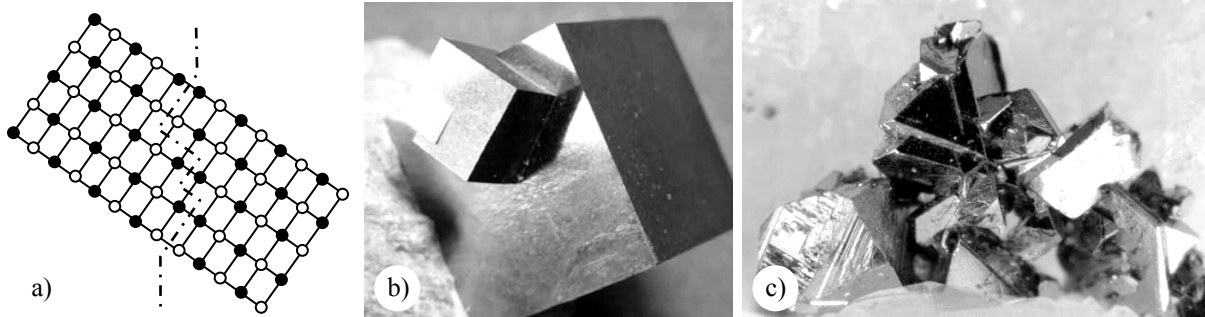


Abb. 2.6: a) Darstellung einer verzwilligten Kristallstruktur.
 b) Pyritkristall (Fe_2S) mit Durchdringungszwilling [Saue2007].
 c) Chalkopyritkristall (CuFeS_2) mit starker Zwillingsbildung [Schl2007].

2.2 Bandstrukturberechnungen

Elektronen in einem Kristall können nicht mehr als freie Teilchen angesehen werden. Ihre Dispersionsrelation, das heißt, der Zusammenhang zwischen Impuls und Energie der Elektronen weicht aufgrund des periodischen Kristallpotentials von der Dispersion eines freien Elektrons ab. In einem Festkörper können die am schwächsten gebundenen Elektronen durch das Modell der nahezu freien Elektronen (*Near Free Electron Approximation*, NFEA) dargestellt werden. Dabei wird ein solches Elektron als sich in einem kastenförmigen, eindimensionalen Potentialtopf bewegend behandelt. Nimmt man die potentielle Energie als vernachlässigbar klein gegenüber der kinetischen Energie an, so lassen sich die diskreten Energieeigenwerte des Elektrons über eine sinusförmige Wellenfunktion bestimmen. Durch Aneinanderreihung vieler solcher Potentialkästen erhält man stark vereinfacht und annäherungsweise die Wellenfunktionen der schwach gebundenen Elektronen.

Im Gegensatz zu dem Modell der NFEA kann ein Festkörper auch als Komplex wechselwirkender Atome betrachtet werden (*Tight Binding Approximation*, TBA). Aus dem Überlapp der Ladungsverteilungen benachbarter Atome ergibt sich durch Linearkombination der Atomorbitale (*Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO) eine Änderung der atomaren Energieniveaus, wodurch sich über einen gewissen Energiebereich eine Vielzahl an Energieniveaus aneinanderreihen, die als Band bezeichnet werden.

Um die Dispersion $E(k)$ der Elektronen in einem Kristall zu bestimmen, muss das Vielteilchenproblem für das System aller N Elektronen und M Atomrümpfe (Ionen) im Kristallgitter gelöst werden. Es kann als Energieeigenwertproblem über die Schrödinger-Gleichung mit einem entsprechenden Hamilton-Operator mathematisch beschrieben werden. Dabei ergibt sich dann der Hamilton-Operator der Störungsrechnung mit den entsprechenden Anteilen wie folgt:

$$\begin{aligned}
H = & -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 && \text{(kinetische Energie der Elektronen)} \\
& -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla^2 && \text{(kinetische Energie der Ionen)} \\
& + \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|R_i - r_j|} && \text{(Wechselwirkung zwischen Ion und Elektron)} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} && \text{(Wechselwirkung zwischen den Elektronen)} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} && \text{(Wechselwirkung zwischen den Ionen)} \quad (2.1)
\end{aligned}$$

Dieses Problem ist jedoch aufgrund der Anzahl der zu berücksichtigenden Teilchen von $N+M > 10^{23}$ nicht mehr lösbar. Um dennoch zu einer Lösung zu gelangen, ist man gezwungen, sich geeigneter Annahmen und Näherungen zu bedienen.

In der ersten Näherung zieht man die Born-Oppenheimer- oder adiabatische Näherung heran, bei der aufgrund des Massenunterschiedes zwischen Elektron und Ion die Atomrumpfbewegung vernachlässigt wird. Des Weiteren wird das Kristallgitterpotential als streng periodisch und regelmäßig, das heißt insbesondere unendlich ausgedehnt, also ohne Oberflächen oder Defekte, idealisiert. Somit reduziert sich das Problem auf die Bestimmung der Elektronenenergieeigenwerte für ein periodisches, statisches Kristallgitterpotential.

Die stark gebundenen, lokalisierten Zustände nahe den Atomrümpfen im Kristall unterscheiden sich nicht wesentlich von denen eines freien Atoms, während die Valenzbandstruktur durch delokalisierte Elektronenzustände der äußeren Hüllen bestimmt wird. Hieraus ergibt sich eine Separation in lokalisierte und delokalisierte Zustände. Das Kristallfeldpotential kann je nach Methode unterschiedlich berücksichtigt werden. Ein Ansatz ist das sogenannte *Muffin-Tin-Potential*, bei dem das Potential zwischen Atomrümpfen durch einen konstanten Beitrag *Muffin-Tin-Zero (MTZ)* angenähert wird, mit dem das chemische Potential approximiert wird (**Abb. 2.7**) [Blah2004].

Full-Potential

Muffin-Tin

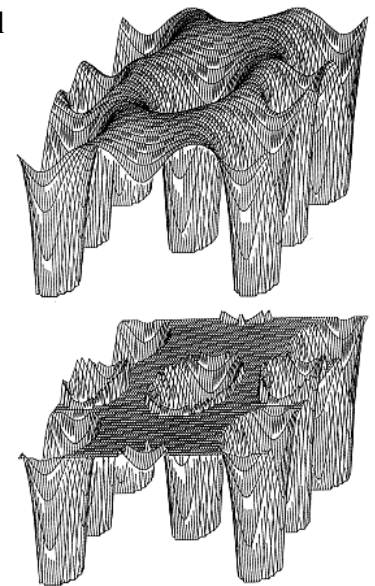


Abb. 2.7: Illustration der Näherung eines realistischen *Full-Potentials* [Kiej2006] durch ein *Muffin-Tin*-Ansatz [Blah2004].

Moderne Berechnungen von Bandstrukturen bedienen sich der Dichtefunktionaltheorie. Tatsächlich wurde die Mitte der 60er Jahre von Hohenberg und Kohn entwickelte Dichtefunktionaltheorie erst ab den 70er Jahren durch die Weiterentwicklung der Computertechnologie in selbst-konsistenten Rechnungen bei akzeptabler Rechenzeit umsetzbar. Kohn erhielt 1998 für die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie den

Nobelpreis für Chemie. Die detaillierten Erläuterungen von Anwendung und Feinheiten der Berechnungen von Bandstrukturen im Allgemeinen und mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie im Besonderen finden sich in diversen Veröffentlichungen und der Fachliteratur [Bend1982], [Eyer1997], [Hame1962], [Harr1989], [Koch2001], [Lewa2003], [Roos1998], [Slat1965], [Zima1975], [Zung1980]. Im Folgenden soll nur das zugrunde liegende Prinzip erläutert werden.

2.2.1 Dichtefunktionaltheorie

Ausgehend von dem Thomas Fermi-Theorem, dass den Übergang von der Wellenfunktion als Variable zur Elektronendichte vollzieht, wird das Fundament der Dichtefunktionaltheorie unabhängig von den oben ausgeführten Näherungen und Annahmen durch die **Hohenberg-Kohn-Theoreme** gebildet:

- I. Bei einem nicht entarteten Grundzustand ist die Grundzustandsenergie E_{GZ} des inhomogenen Elektronengases ein Funktional der Grundzustandselektronendichte n :

$$E_{GZ} = E(n)$$
- II. Ist der Grundzustand nicht entartet, so nimmt das Energiefunktional $E_{GZ} = E(n)$ bei Variation der Elektronendichte sein Minimum bei der tatsächlich vorhandenen Grundzustandselektronendichte $n(r)$ ein.

Die Elektronendichte $n(r)$ ist dabei direkt mit der Wellenfunktion Ψ verknüpft:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.2)$$

Für die somit zu minimierende Grundzustandsenergie gilt weiterhin das **Kohn-Sham Gesamtenergie Funktional (Gleichung 2.3)**.

$$\begin{aligned}
 E[\{\Psi_i\}] = & 2 \sum_i \int \left(\Psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \Psi_i \right) d^3r && \text{(kinetische Energie des Elektrons)} \\
 & + \int (V_{Ion}(r) \cdot n(r)) d^3r && \text{(Wechselwirkung zwischen Ion und Elektron)} \\
 & + \frac{e^2}{2} \int \left(\frac{n(r) \cdot n(r')}{|r - r'|} \right) d^3r d^3r' && \text{(Coulomb-Wechselwirkung zwischen den} \\
 & && \text{Elektronen (Hartree-Fock))} \\
 & + E_{Ion}(\{R_i\}) && \text{(Wechselwirkung zwischen den Ionen)} \\
 & + E_{XC}[n(r)] && \text{(Austausch-Korrelationsenergie der Elektronen)}
 \end{aligned} \quad (2.3)$$

Dabei beschreibt der erste Term die kinetische Energie und der zweite Term die Wechselwirkungsenergie in einem statischen, periodischen Kristallpotential. Der dritte Term wird durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen bestimmt, während der vierte Term der Wechselwirkungsenergie zwischen den Atomrümpfen aufgrund der

adiabatischen Näherung einen konstanten Beitrag liefert. Diese ersten vier Terme lassen sich explizit berechnen, so dass sich die prinzipielle Unbestimmbarkeit der Gesamtenergie in den fünften Term verschoben hat. Dadurch wird das nicht handhabbare N-Teilchenproblem in N behandelbare Ein-Teilchenprobleme aufgeteilt, wenn auch nur unter hohem Rechenaufwand. Für das unbekannte Austausch-Korrelationsfunktional $E_{XC}[n(r)]$ muss nun eine Näherung gefunden werden. Dieser letzte Term, auf den die einzige Näherung der Theorie entfällt, zeigt sich von entscheidender Bedeutung bei Bestimmung der Bandlücke.

Damit ergibt sich für die Valenzelektronen die Ein-Teilchen-Schrödinger-Gleichung in einem effektiven, periodischen Potential V_{eff} , in dem sowohl das Kristallgitterpotential als auch der Einfluss lokalisierter Elektronen und der restlichen Valenzelektronen berücksichtigt ist, zu:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(n, r) \right\} \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r)$$

mit $V_{eff}(n, r) = V_{lon}(r)$ (Atomrumpfpotential)

$+ V_H(n, r)$ (Hartree-Potential)

$+ V_{XC}(n, r)$ (Austausch-Korrelation-Potential) (2.4)

In dieser sogenannten **Kohn-Sham Gleichung** beschreibt das Hartree-Potential dabei die klassische Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Da die Einteilchenpotentiale V_H und V_{XC} Funktionale der Elektronendichte sind, deren Kenntnis die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung (2.4) voraussetzt, erfolgt die Berechnung in selbst-konsistenter Weise [Kohn1965].

Dabei wird zunächst ein geeigneter Ansatz für die Elektronendichte $n(r)$ bzw. das effektive Potential V_{eff} gewählt, mit dem über die Kohn-Sham-Gleichung eine Lösung für E und Ψ bestimmt wird. Die Elektronendichte lässt sich dann über **Gleichung (2.2)** bestimmen. Auf Basis der Hohenberg-Kohn-Theoreme ist die Gesamtenergie des Systems eine Funktion der Elektronendichte $n(r)$. Dies erlaubt über das Kohn-Sham-Gesamtenergie-Funktional (2.3) die Bestimmung eines neuen, zutreffenderen effektiven Potentials V_{eff} , mit dem erneut die Kohn-Sham-Gleichung (2.4) gelöst werden kann. Diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis die Energieeigenwerte und die Wellenfunktion sich innerhalb gewählter Grenzen nicht mehr ändern. Für ein gelöstes System von E und Ψ lässt sich die Dispersion $E(k)$ über die Bildung der Säkular-Determinante bestimmen.

$$\det(H_{ij} - E\delta_{ij}) = 0 \quad \Rightarrow \quad n \text{ Lösungen für } E, \quad n \in \mathbb{N} \quad (2.5)$$

In der Anwendung der Dichtefunktionaltheorie existieren viele Methoden, die sich in Näherungen und Ansätzen unterscheiden (**Abb. 2.8**). Die wesentlichste Differenzierung besteht allerdings im Ansatz des Austausch-Korrelationspotentials V_{XC} (LDA, GGA) und der Wellenfunktionform (PW, LMTO, ASW). Das folgende Schaubild soll einen Eindruck vermitteln, an welchen Elementen der Kohn-Sham-Gleichung unterschiedliche Ansätze angreifen, ohne dass dabei ein Anspruch auf Vollständigkeit der Methoden erhoben werden soll [Wimm1996].

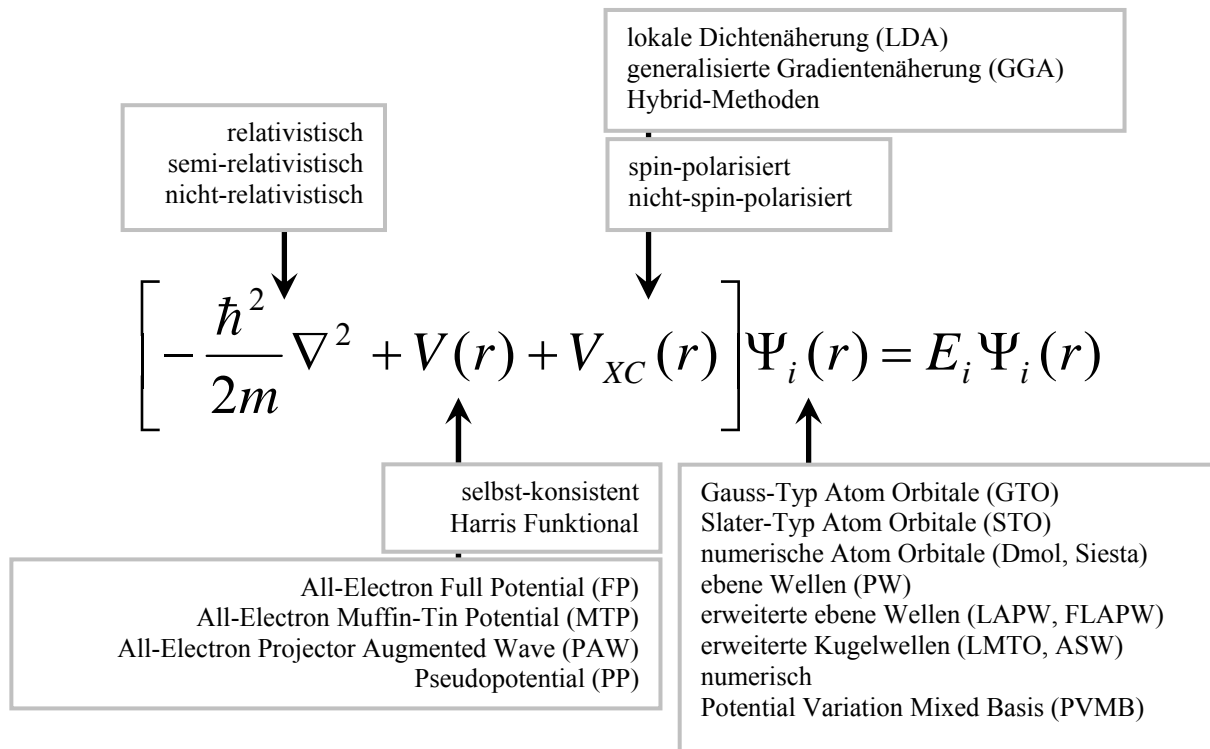


Abb. 2.8: Übersicht verschiedener Ansätze bei der Anwendung der Dichtefunktionaltheorie.

2.2.2 Berechnungen von CuInS₂-Bandstrukturen

Es finden sich wenige *ab-initio*-Berechnungen der Chalkopyrit-Bandstruktur in der Literatur, wobei jedoch das spezielle Materialsystem des CuInS₂ im Wesentlichen nur von Jaffe und Zunger 1983 zusammen mit anderen Chalkopyriten in den Hauptsymmetrie-Richtungen untersucht wurde [Jaff1983]. Dies lässt sich nicht zuletzt auf die hohe Komplexität des ternären Verbindungshalbleiters zurückführen, die eine mathematische Beschreibung in der Ausführung aufwendig macht und in der expliziten Durchführung der Berechnungen eine hohe computergestützte Rechenleistung erfordert.

Sowohl die von Jaffe und Zunger durchgeführten Betrachtungen und Berechnungen bezüglich verschiedener Chalkopyrite als auch die von Eyert im Zusammenhang mit dieser Arbeit berechneten Bandstrukturen nutzen die Methode der Dichtefunktionaltheorie, die heute die modernste und leistungsfähigste Methode zu Bandstrukturberechnungen darstellt. Frühere Rechnungen seitens Poplavnoi *et al.* [Popl1971] aus dem Jahre 1971 vernachlässigten die Cu 3d-Orbitale und verwendeten einen nicht-selbstkonsistenten, empirischen Pseudopotentialansatz.

Zunger *et al.* bestimmen das realistische Potential (Full Potential) mittels der Dichtefunktionaltheorie in selbst-konsistenten Berechnungen und dem Ansatz der lokalen Dichtenäherung (LDA) für das Austausch-Korrelationspotential. Letzterer besagt im Wesentlichen, dass sich die Elektronendichte an einem Punkt nicht von der unmittelbaren Umgebung unterscheidet, dass sich also die Elektronendichte im Raum nur langsam ändert. Eyert dagegen nutzt den Ansatz der generalisierten Gradientenäherung (GGA), die eine erste Korrektur der LDA im Hinblick auf eine nicht-konstante Dichte berücksichtigt.

Zunger und Jaffe verwendeten 1983 dabei den von Zunger bereits ein Jahr zuvor für das Chalkopyrit CuInSe_2 [Bend1982] genutzten Ansatz einer Basis, die in ihrer Mischung aus Kugelwellen- bzw. ebenen Wellen die Beschreibung von lokalisierten bzw. delokalisierten Elektronen ermöglicht (PVMB). Eyert wendet dagegen die sogenannte *Augmented Spherical Wave-Methode* (ASW) an, bei der für die Wellenfunktionentwicklung sowohl innerhalb der Atombereiche als auch dazwischen eine sphärische Basis angesetzt wird. **Abbildung 2.9** illustriert die unterschiedlichen Ansätze der erweiterten ebenen Wellen (APW) bzw. der erweiterten Kugelwellen (ASW) für die Wellenfunktionsbasis. Zunger kombiniert in dem Ansatz der gemischten Basis die beiden Ansätze des ASW und APW, um sowohl lokalisierte wie delokalisierte Zustände erfassen zu können.

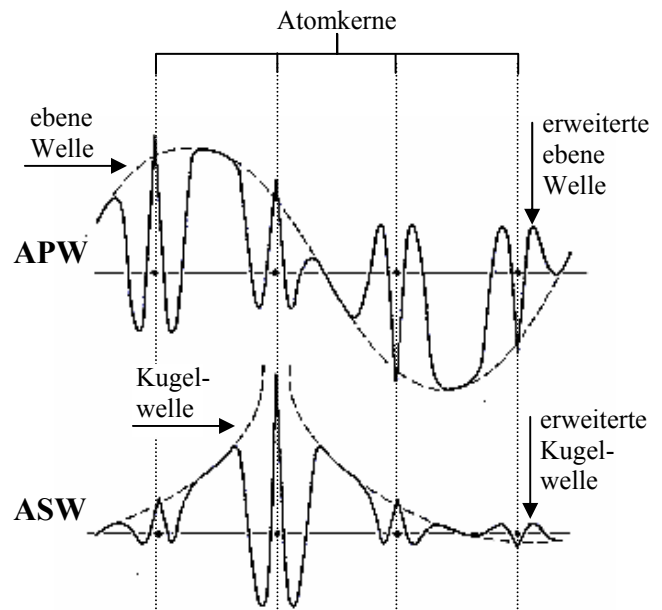


Abb. 2.9: Vergleich von erweiterter ebener Welle und erweiterter Kugelwelle [Will1979].

Die Berechnung der Bandstrukturen erfolgt punktwise im Impulsraum. Dabei stützen sich Zunger und Jaffe bei einem Lauf entlang der Hauptsymmetrie-Richtungen T- Γ -N auf 13 Punkte im k-Raum. Um die einzelnen Punkte miteinander zu verbinden, nutzen sie einen Vergleich des Überlapps der Energieeigenwertzustände benachbarter k-Punkte. Die Genauigkeit dieser Fit-Methode wird mit 95 % angegeben [Jaff1983], wobei aber gerade an Punkten dichtester Annäherungen oder an Kreuzungspunkten von Zustandsverläufen Abweichungen auftreten können. Die Rechenzeit sparende Verwendung einer ausschließlich sphärischen Basis und die höhere Rechenleistung heutiger Computertechnologie nutzt Eyert für eine wesentlich höhere Auflösung von 400 Stützpunkten entlang der gewünschten Verläufe. Die hohe Auflösung macht ein Anfitten der Energieeigenwertverläufe unnötig.

In **Abbildung 2.10** sind die Berechnungen von Zunger aus dem Jahr 1983 [Jaff1983] und aktuelle Berechnungen Eyerts entlang des identischen Verlaufs von T- Γ -N im Vergleich gezeigt. Insgesamt führen die Berechnungen zu recht ähnlichen Strukturen. Dennoch lassen sich insbesondere im Hinblick auf die optische Bandlücke sowie auf den Bandabstand zwischen den Cu-3d-S-3p-Zuständen mit höherem Cu-Anteil und denen mit höherem S-Anteil, Cu-3d-S-3p, deutliche Unterschiede beobachten. Die Bandlücke zwischen kupfer- und schwefeldominierten Zuständen ist bei den Berechnungen von Eyert gegenüber denen von Zunger deutlich aufgeweitet, die Cu-3d-S-3p-Zustände selbst liegen jeweils ober- und unterhalb dichter zusammen und verlaufen flacher. Dies kann jedoch nicht zwingend allein auf die unterschiedlichen Ansätze zurückgeführt werden, da aufgrund der Natur selbst-konsistenter Rechnungen auch die Anzahl der dabei durchgeführten Iterationsschritte das Endergebnis maßgeblich beeinflusst.

Die optische Bandlücke ist bei Zunger mit $-0,14$ eV angegeben und damit nicht nur weit jenseits des experimentellen Wertes von $1,53$ eV, sondern charakterisiert CuInS_2 sogar physikalisch unkorrekt als Metall. In den Berechnungen von Eyert weist die Bandlücke von $0,23$ eV zumindest korrekt den Charakter eines direkten Halbleiters auf, obwohl der Wert immer noch zu gering liegt.

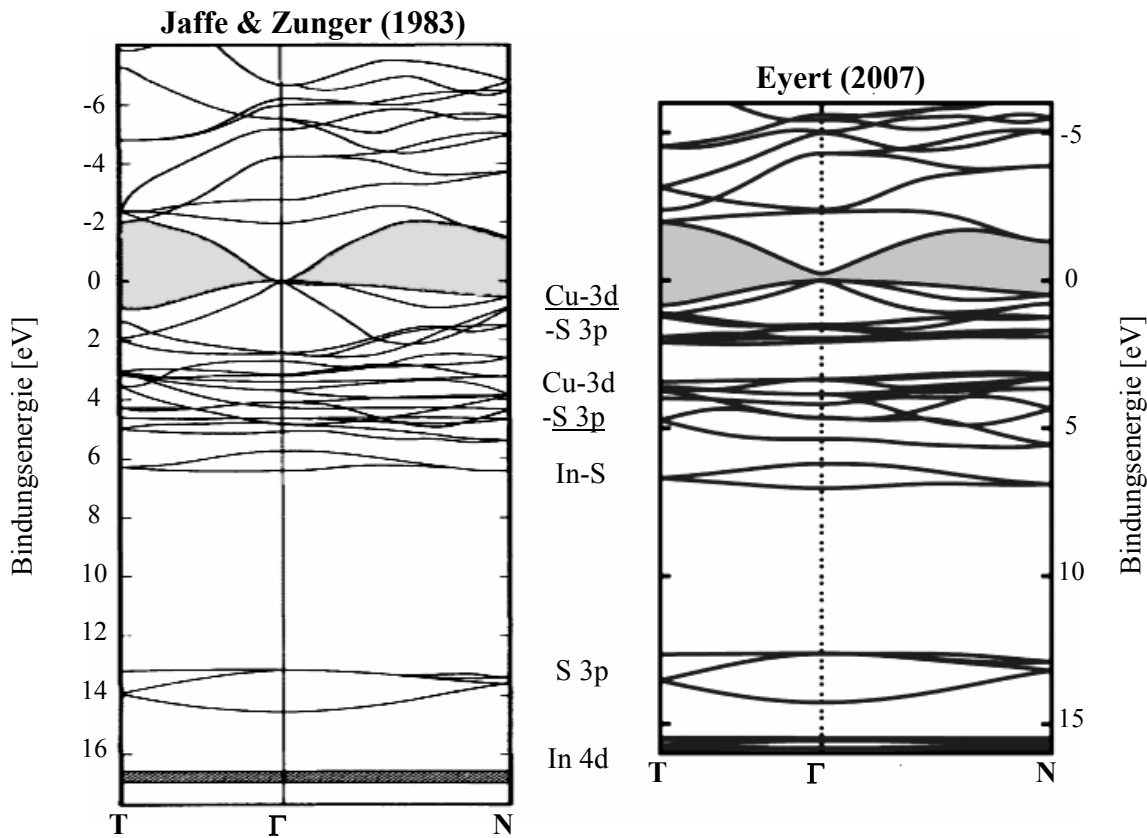


Abb. 2.10: Vergleich der berechneten Bandstrukturen von Jaffe und Zunger [Jaff1983] und Eyert.

Diese Unterschätzung der optischen Bandlücke ist typisch für LDA- und GGA-Ansätze. Bei den binären III-V und II-VI Halbleitern bilden sich Valenzbandzustände mit s- und p-ähnlichem Charakter. Halbleiter der Gruppe I-III-V₂ unterliegen zusätzlich dem Einfluss der d-Zustände des Edelmetalls, was zu speziellen Eigenschaften der ternären Verbindungen führt [Asok1999], [Kauf1974]. Die d-Zustände sind stärker lokalisiert, wodurch das Coloumb-Potential wesentlich wird, was allerdings durch die LDA gänzlich vernachlässigt und durch die GGA nur in erster Näherung berücksichtigt wird. Eine adäquate Behandlung dieser d-Zustände erweist sich daher in theoretischer Betrachtung und Modellierung der elektronischen Struktur als äußerst komplex und kritisch [Harr1980], [Perd1981]. Auch die Lage der S-3p- und In-4d-Zustände sind bei Eyerts Berechnungen um etwa 0,5 - 1 eV gegenüber denen bei Zunger zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben.

2.3 Herstellungsmethoden dünner CuInS_2 -Filme

Für die experimentelle Bestimmung der elektronischen Struktur ist die Verwendung von Einkristallen unumgänglich. Die Epitaxie bietet sich dabei als Methode der Probenpräparation an. Epitaxie wird von dem griechischen Wort *epitaxi* abgeleitet, was man in seiner Bedeutung mit “in (eine) Ordnung gebracht” oder “gebieterisch übernommen” übersetzen kann. Entsprechend werden mit Epitaxie solche Techniken der Kristallherstellung bezeichnet, bei denen eine Kristallschicht auf einer Kristalloberfläche entweder der gleichen Substanz,

Homoepitaxie, oder einer anderen Substanz, Heteroepitaxie, aufwächst. Dabei wird die Oberflächengitterordnung des Substrates auf die aufwachsende Kristallschicht übertragen. Bei geringer Gitterfehlpassung wächst eine dünne Schicht ungestört, aber unter mechanischer Verspannung auf. Mit zunehmender Schichtdicke bilden sich Versetzungen zum Ausgleich der Fehlanpassungen aus. Stärkere Fehlanpassungen (> 5 %) resultieren in der Regel in polykristallinen Schichten [Icke1983].

Die Epitaxie stellt eine Methode der Kristallzüchtung dar, bei der die Kristallisation fern vom Gleichgewicht erfolgt. Die Kristallisation selbst ist ein Phasenübergang erster Ordnung, so dass zum Kristallwachstum stets Keime erforderlich sind. Dabei bieten Stufen energetisch günstige Nukleationszentren.

Es lassen sich für die Präparation dünner Schichten drei Wachstumsmodelle formulieren, die allerdings nur Idealfälle markieren. Eine grundsätzliche Unterscheidung findet zwischen sogenanntem Lagen- und Inselwachstum statt. Bildet sich erst dann ein neuer Wachstumskeim einer weiteren Schicht, wenn die vorangegangene Schicht vollständig geschlossen ist, so dass der Kristall atomlagenweise aufwächst, spricht man von Lagenwachstum nach Frank-van-der-Merwe. Bei Inselwachstum nach Volmer-Weber bilden sich an Schichtoberflächen schnell neue Nukleationskerne, während sich die Schichten selbst jedoch an der Oberfläche nur langsam ausbreiten und schliessen. Eine spezielle Mischform dieser beiden grundsätzlich unterschiedlichen Wachstumstypen stellt das Wachstum nach Stranski-Krastanov dar. Dabei ändert sich der Wachstumsmodus von Lagen- zu Inselwachstum, nachdem die erste Lage geschlossen ist (**Abb. 2.11**) [Herm1989].

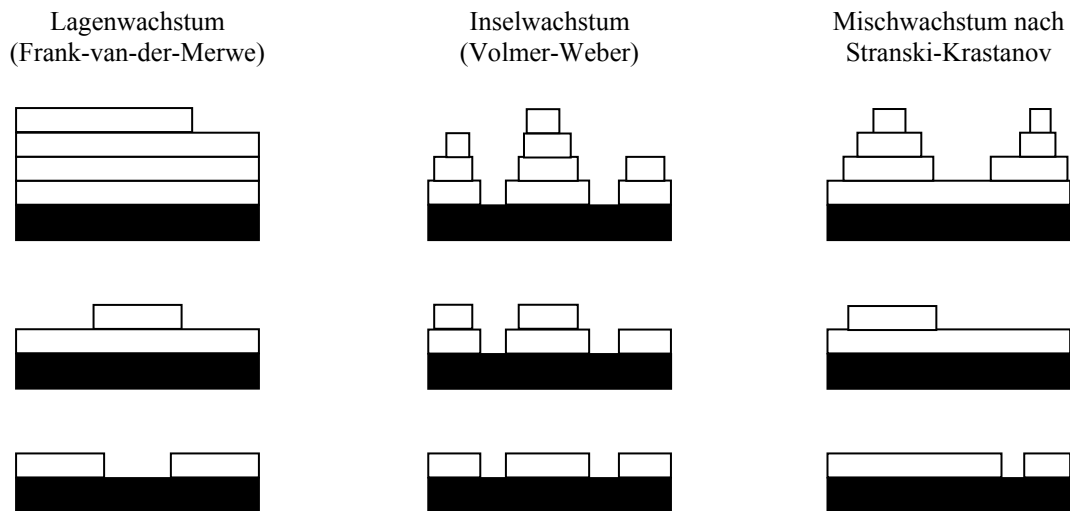


Abb. 2.11: Wachstumsmodelle im Vergleich der sich ausbildenden Morphologie.

In einer thermodynamischen Betrachtung des Wachstumsprozesses an der Kristalloberfläche bedient man sich der freien Energie der Oberfläche [Lüth1993]. Die freie Energie der Oberfläche σ eines Kristalls ist abhängig von der Oberflächenorientierung und lässt sich mit der Hälfte der Bindungsenergie pro Fläche A senkrecht der Oberflächenorientierung entsprechenden Kristallebene (hkl) approximieren:

$$\sigma(hkl) = \frac{f(hkl) \cdot E_B}{2 \cdot A(hkl)} \quad (2.6)$$

Die Bindungsenergie wird bestimmt durch die Anzahl der freien Bindungen f und deren Bindungsenergie E_B . Betrachtet man einen Keim, ergibt sich über die Wechselwirkung zwischen Substrat und Deposit eine Gesamtenergie σ , die sich aus den Einzelenergien des Substrats σ_S , des Deposits σ_D und der Grenzfläche Substrat-Deposit σ_{SD} berechnen lässt:

$$\sigma = \sigma_D + \sigma_{SD} - \sigma_S \quad (2.7)$$

Im thermodynamischen Gleichgewichtszustand ist die freie Energie eines Systems minimal. Damit ergeben sich für Insel- und Lagenwachstum die Bedingungen:

$$\text{Lagenwachstum:} \quad \sigma_D + \sigma_{SD} - \sigma_S < 0$$

$$\text{Inselwachstum:} \quad \sigma_D + \sigma_{SD} - \sigma_S > 0 \quad (2.8)$$

Für den Mischfall des Stranski-Krastanov-Wachstums favorisiert die Bilanz zunächst Lagenwachstum von Deposit auf Substrat, bei geschlossener Schicht wird jedoch Inselwachstum begünstigt. Damit wären die Bedingungen für den auftretenden Wachstumsmodus ausschließlich durch die Wahl der Materialien bestimmt. Die idealisierte Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichts ist jedoch beim Wachstum nicht gegeben, da es durch die Kristallisation von Teilchen aus der übersättigten Gasphase zu einem Energiegewinn kommt. Dadurch modifizieren sich die Bedingungen zu:

$$\text{Lagenwachstum:} \quad \sigma_D + \sigma_{SD} - \sigma_S - CkT \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) < 0$$

$$\text{Inselwachstum:} \quad \sigma_D + \sigma_{SD} - \sigma_S - CkT \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) > 0 \quad (2.9)$$

mit p : Druck der Gasphase

p_0 : Dampfdruck des Deposits

$C = \text{const.}$

Dementsprechend hat die Übersättigung maßgeblichen Einfluss auf die Bildung stabiler Keime von kritischer Größe, die ein initiales Wachstum einleiten und so den Wachstumsmodus bestimmen. Eine theoretisch mögliche Maximierung der Übersättigung über den Gasphasendruck, um ein oftmals gewünschtes Lagenwachstum zu erzwingen, verbietet sich jedoch, da diese extreme Entfernung vom thermodynamischen Gleichgewicht oftmals zu schlechterer kristalliner Qualität führt.

Bei dem Wachstum eines heterogenen Materialsystems wie CuInS₂ treten zusätzlich chemische Reaktionen der Komponenten und Zwischenreaktionsprodukte an der Oberfläche auf. Diese bewirken eine komplexe Abhängigkeit der Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht von der Substrattemperatur, die einerseits die Kondensation der einzelnen Komponenten bestimmt, andererseits die Beweglichkeit und Verweildauer der abgeschiedenen Komponentatome auf der Oberfläche und weiterhin die Reaktionsenergie für ablaufende chemische Prozesse beisteuert. Dabei kann die Stöchiometrie der Schicht auch durch die Zusammensetzung der in der Gasphase vorliegenden Kristallkomponenten beeinflusst werden [Calv2002].

Im Folgenden sollen die in der Praxis verwendeten Konzepte zur Herstellung von CuInS₂-Filmen vorgestellt werden, um im Anschluß daran und darauf aufbauend den in dieser Arbeit verwendeten neuen Ansatz zu motivieren und zu erläutern.

Für die Herstellung von Chalkopyrit-Filmen definierter Dicke als Absorbermaterial für CIS-Solarzellen haben sich verschiedene Methoden der Abscheidung aus der Gasphase bewährt. Innerhalb der großen Gruppe der Gasphasenabscheide-Techniken lassen sich zwei Prinzipien voneinander unterscheiden. Die sogenannte *physical vapor deposition* (PVD) gründet sich auf der physikalischen Abscheidung durch Kondensation der in elementarer Form am Substrat vorliegenden Kristallkomponenten. Im Gegensatz dazu gründet sich die *chemical vapor deposition* (CVD) auf einer chemischen Reaktion an der erhitzten Substratoberfläche. Dabei scheiden sich die Feststoffe bei bestimmten Reaktionstemperaturen aus flüchtigen Verbindungen (Precursor) ab, in denen die elementaren Bausteine des Kristalls gebunden sind. Der Ausdruck *vapor deposition* (VD) ist dabei ein Oberbegriff, der die grundsätzliche Abscheidungsmethode bezeichnet. Handelt es sich dabei um die Abscheidung von epitaktischen Schichten, so wird dies in der Regel mit der Bezeichnung *vapor phase epitaxy* (VPE) deutlich gemacht, die die *vapor deposition* (VD) ersetzt. Daher finden sich für viele Techniken oft redundante Bezeichnungen, die den Unterschied im verwendeten Substrat bzw. Endprodukt bezeichnen, wie zum Beispiel bei der MOCVD bzw. MOVPE [Foor1997].

2.3.1 Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)

CVD-Verfahren wie die *metal-organic chemical vapor deposition* (MOCVD) bzw. *metal-organic vapor phase epitaxy* (MOVPE), die metall-organische Komplexe verwenden, finden in einer homogenen Atmosphäre der Verbindungen und ihrer Trägergase (*Precursor*) statt, deren Druck üblicherweise 10^{-3} mbar nicht unterschreitet. Die (MO)CVD profitiert von einer Energieersparnis, da die reinen Elemente, insbesondere Metalle, die erst bei hohen Temperaturen in den gasförmigen Zustand übergehen, nicht erst erhitzt werden müssen, sondern in den verwendeten flüchtigen Verbindungen bereits bei niedrigen Temperaturen gasförmig an das Substrat herangebracht werden können.

Die zur Trennung der gewünschten Elemente aus den Verbindungen und die für einen Einbau in eine Kristallschicht notwendige chemische Reaktion ist von der Substrattemperatur abhängig. Gleichzeitig bedingt die Substrattemperatur die Beweglichkeit der adsorbierten Atome auf der Substratoberfläche. Die Atome verharren nicht an dem Ort ihrer Adsorption, sondern bewegen sich aufgrund ihrer Energie zu einem energetisch günstigeren Platz. Dieser entspricht einer Position mit möglichst vielen Nachbarn, mit denen dann die energetisch günstigere Kristallbindung eingegangen wird. Die Substrattemperatur bedingt jedoch auch kritisch die Verweildauer der adsorbierten Atome bzw. Moleküle auf dem Substrat. Aus den genannten drei Mechanismen lassen sich bei konstantem Precursor-Fluss drei Prozessbereiche unterscheiden, die den Abscheidungsprozess charakterisieren (**Abb. 2.12**) [Foor1997].

Bei niedrigen Temperaturen wird demzufolge das Wachstum durch die chemische Reaktion begrenzt, die aus dem Precursor die Bestandteile auslöst. Diese hängt wie auch die Oberflächendiffusion der Adsorbater selbst exponentiell von der Temperatur ab, weswegen man den Bereich auch kinetisch kontrollierten Wachstumsprozess nennt. Für höhere Temperaturen erfolgt die Zersetzung und die Adsorption viel schneller als die Nachlieferung des Precursors, so dass der Wachstumsprozess von dem Nachtransport des Precursors begrenzt wird, von dem er dann linear abhängt. Für noch höhere Temperaturen erhöht sich die Desorptionsrate durch die geringere Verweildauer der adsorbierten Atome. Die Atome legen geringere Wege auf der Oberfläche zurück, so dass weniger Atome geeignete Wachstumskerne erreichen. Der Prozess wird durch die Desorption bestimmt. Zudem muss Kristallisationswärme abgeführt werden, was mit höheren Temperaturen erschwert wird.

Daher wird in der Praxis ein transportbegrenzter Prozess als stabiler und leicht zu kontrollierender Arbeitsbereich angestrebt.

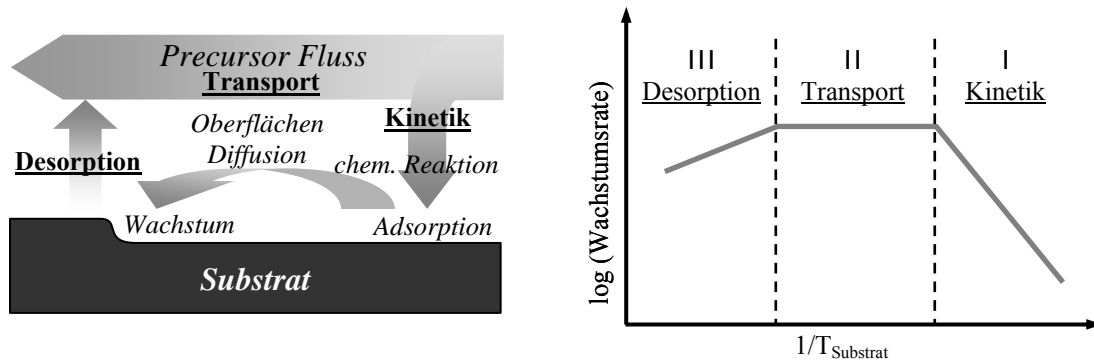


Abb. 2.12: Die drei Prozessbereiche der MOCVD. Mit steigender Substrattemperatur folgen aufeinander die Bereiche, in der das Schichtwachstum kinetisch kontrolliert, transportbegrenzt und desorptionsbestimmt ist.

2.3.2 Molecular Beam Epitaxy (MBE)

Zur Herstellung dünner epitaktischer CuInS₂-Filme sei die *molecular beam epitaxy* (MBE) genannt. Diese findet im Gegensatz zur CVD-Verfahren üblicherweise im Druckbereich unterhalb von 10⁻⁷ mbar statt. Dabei werden die Stoffe, aus denen sich die gewünschte Kristallformation zusammensetzt, in elementarer Form aus geheizten Tiegeln, sogenannten Effusionszellen, verdampft. Diese Molekularstrahlen treffen an der geheizten Substratoberfläche zusammen, wo die Adsorption und das Kristallwachstum stattfinden. Für einen wechselwirkungsfreies Heranbringen der Kristallkomponenten an das Substrat muss der Druck p und die Temperatur T in Abhängigkeit der Atomdurchmesser d derart gewählt werden, dass die mittlere freie Weglänge L der Atome größer ist als die Distanz von Molekularquelle zum Substrat.

Die mittlere freie Weglänge L lässt sich dabei durch die kinetische Gastheorie abschätzen:

$$L = 3,11 \cdot 10^{-24} \cdot \frac{T}{p \cdot d} [m] \quad (2.10)$$

Durch Variation der Tiegeltemperatur sowie Öffnen und Blockieren der Molekularstrahlen durch Blenden lässt sich der Materialfluss kontrollieren und das Elementeverhältnis einstellen. Zudem kann der Wachstumsprozess aufgrund der exakt räumlich und zeitlich definierten Molekularstrahlen sehr genau reguliert werden, was die Herstellung geringster Schichtdicken und atomar scharfe Grenzflächen ermöglicht. Die Abscheidung findet im Ultrahochvakuum statt und bietet sich daher als Probenpräparation für nachfolgende oberflächensensitive Untersuchungsmethoden wie Photoelektronenspektroskopie und die Beugung niederenergetischer Elektronen an, da diese ebenfalls UHV-Bedingungen voraussetzen. In der Vergangenheit konnte mittels MBE bereits CuInS₂ epitaktisch auf Siliziumsubstraten verschiedener Orientierung abgeschieden werden [Calv2002], [Hahn1998], [Hung1996], [Hung1999], [Hung2001], [Metz1996], [Metz1997].

2.3.3 Gas Source Molecular Beam Epitaxy (GSMBE)

Der Einsatz von elementarem Schwefel in einem UHV-System, wie bei der MBE von CuInS₂, ist mit technischen Schwierigkeiten und Einschränkungen verbunden, die in der hohen Reaktionsfreudigkeit und dem hohen Partialdruck von Schwefel begründet liegen. Daher ist es wünschenswert, den Schwefel – im Gegensatz zu den unproblematischeren Metallen Kupfer und Indium – nicht in elementarer Form, sondern vielmehr in gebundener, weniger reaktiver Form an die Substratoberfläche zu transportieren.

In MOCVD-Verfahren wurde zur Herstellung von Pyriten als Schwefel-Precursor die Schwefelkohlenwasserstoffverbindung Di-Tert-Butyldisulfid (TBDS) verwendet [Höpf1995], [Thom1999]. Daraus motiviert ergibt sich der Aufbau eines Hybrid-Verfahrens, in dem elementare MBE-Quellen für die Metalle und die chemische Verbindung TBDS gleichzeitig als organischer Schwefel-Precursor eingesetzt werden. Solche Hybrid-Techniken werden unter dem Begriff *gas source molecular beam epitaxy (GSMBE)* zusammengefasst. Dabei werden eine oder mehrere Elementquellen durch einen geeigneten gasförmig vorliegenden, chemischen Reaktanten ersetzt. Eine spezielle Form der GSMBE bezieht sich analog zur MOCVD bzw. MOVPE auf den Einsatz von metall-organischen Precursoren und wird entsprechend als *metal-organic molecular beam epitaxy (MOMBE)* bezeichnet. Der Druckbereich variiert mit dem konkreten Aufbau der Anlage sowie dem Partialdampfdruck der verwendeten Precursor. Der Aufbau der verwendeten Anlage, die auf einer in vorangegangenen Arbeiten verwendeten MBE-Anlage basiert, findet sich in **Kapitel 3.1.1**, während der verwendete Precursor Di-Tert-Butyldisulfid im Folgenden vorgestellt wird.

2.3.4 Di-Tert-Butyldisulfid (TBDS)

Das Di-Tert-Butyldisulfid-Molekül (TBDS, *Chemical Abstracts Service (CAS)* Registrierungsnummer: 110-06-05) besteht aus zwei aneinandergebundenen Schwefelatomen, von denen jedes jeweils eine Kohlenwasserstoffgruppe trägt (**Abb. 2.13**).

Sein Molekülgewicht beträgt 178,36 u und es reagiert in Gegenwart von Sauerstoff bei Hitze stark unter Bildung von Schwefel- und Kohlenstoffoxiden. Die Schwefelkohlenwasserstoffverbindung ist bei Zimmertemperatur flüssig und von schwach gelblicher Farbe. Die entzündliche Flüssigkeit (Flammpunkt ca. 65°C, Siedepunkt ca. 195°C) weist aufgrund ihrer Reaktionsprodukte an Luft einen leichten Schwefelgeruch auf, greift Latex und Gummi an, ist toxisch und kann bei Hautkontakt örtliche Irritationen verursachen [Chev2002]. Aufgrund seiner guten Löslichkeit in Öl und Kraftstoffen wird TBDS als Zusatz in Kraftstoffen genutzt, um den Einfluss des Schwefelanteils auf Abnutzungserscheinungen und Ablagerungen in Maschinen zu untersuchen [Bowd1986].

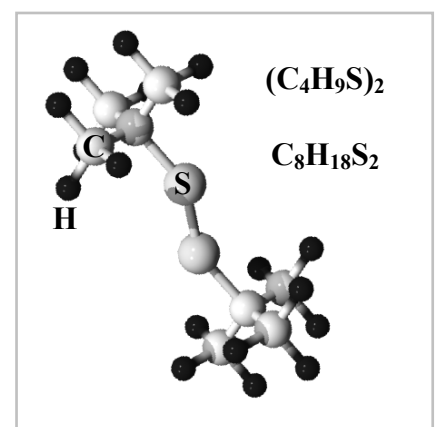


Abb. 2.13: Molekülmodell von Di-Tert-Butyldisulfid (TBDS).

Allerdings erfordert TBDS aus eben diesen Gründen außerhalb des Ultrahochvakuums eine spezielle Handhabe. Insbesondere die Löslichkeit des TBDS in Öl führt bei der Verwendung einer gängigen Turbo-Pumpe statt einer chemischen Pumpe zu einer Sättigung des Öls, wodurch die Intervalle für den Ölwechsel verkürzt werden. In der Vorvakuumpumpe lässt sich das Öl über einen mehrstündigen Betrieb unter Gasballast grob reinigen. Dies führt allerdings zu einem erheblichen Ausstoß von schwefelhaltigen Abgasen, die eine entsprechend ausgelegte Filteranlage in der Abgasleitung erfordert.

Der Precursor befand sich während der Abscheidung auf Raumtemperatur. **Tabelle 2.4** und **Abbildung 2.14** zeigen die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von TBDS. Demnach beträgt der Dampfdruck von TBDS bei Raumtemperatur etwa 1 mbar.

Nach Meester *et al.* [Mees2000] zersetzt sich TBDS bei einer Temperatur von 300 - 370 °C. Dabei reagieren Bruchstücke des TBDS miteinander und mit vollständigen TBDS-Molekülen (2.11). In einem ersten Schritt wird die Schwefel-Schwefelbindung aufgebrochen. In einem anschließenden Schritt greifen die C₄H₉S-Bruchstücke nun ihrerseits ein intaktes TBDS-Molekül an und bilden zusammen mit einem Wasserstoffatom ein C₄H₁₀S-Molekül. Dieses Reaktionsprodukt zerfällt weiter zu einem Kohlenwasserstoffkomplex, Schwefelwasserstoff und elementarem Schwefel, der dann für den Einbau an der Substratoberfläche zur Verfügung steht.

Tab. 2.4: Dampfdruck von Di-Tert-Butyldisulfid (TBDS) [Mees2000].

Temperatur T [°K]	Dampfdruck p [bar]
337,0	0,007
342,8	0,015
350,2	0,021
354,5	0,024
357,2	0,031
362,2	0,035
366,5	0,043
369,5	0,049
375,0	0,059
378,5	0,065
380,5	0,071
384,2	0,081
386,9	0,091
391,0	0,107
398,0	0,137
404,6	0,169

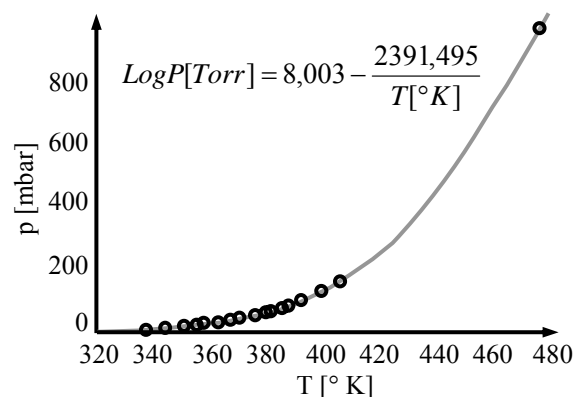
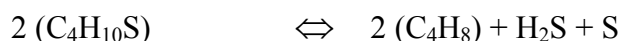


Abb. 2.14: Dampfdruck von Di-Tert-Butyldisulfid (TBDS) [Mees2000].



Wie **Abbildung 2.15** zeigt, lassen sich die Bruchstücke auch in einem bei Raumtemperatur und einem Hintergrunddruck von 10^{-7} mbar aufgenommenen Massenspektrum von TBDS identifizieren. Es deckt sich in den charakteristischen Bruchstückmassenzahlen von TBDS laut [NIST2005].

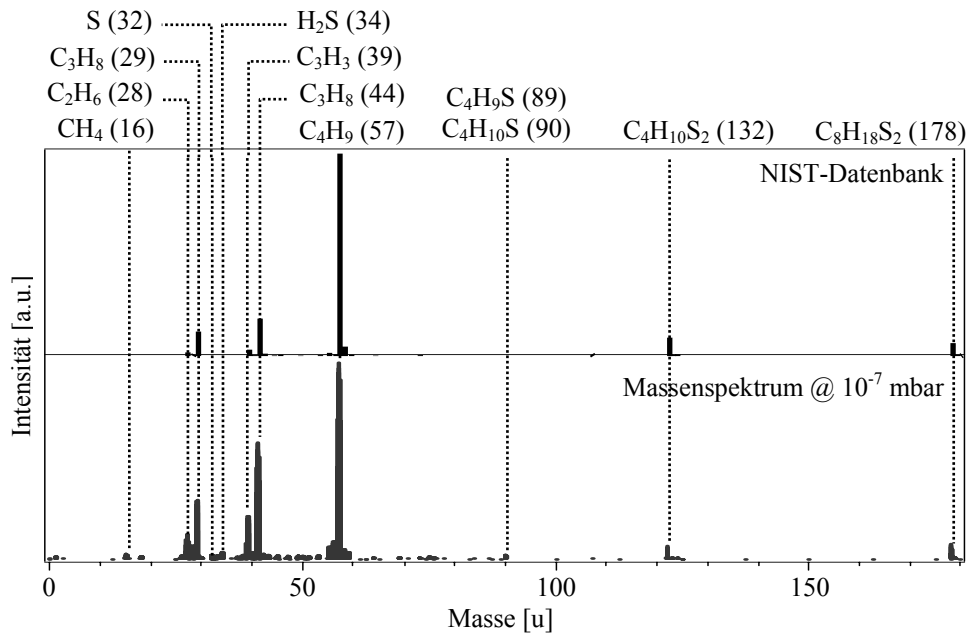


Abb. 2.15: Massenspektrum von Di-Tert-Butyldisulfid (TBDS) nach NIST-Datenbank [NIST2005] und wie aufgenommen in der verwendeten GSMBE-Kammer bei einem Hintergrunddruck von 10^{-7} mbar.

2.3.5 Verwendete Substrate

Bei der Epitaxie bestimmt die Kristallgitterstruktur des Substrates die Ordnung der aufwachsenden Schicht. Dabei ist es nicht zwingend erforderlich, dass Substrat und Deposit über die identische Kristallgitterstruktur verfügen, da bei geeigneter Gitterfehlانpassung die Oberflächenordnung des Substrates von der epitaktisch aufwachsenden Schicht übernommen wird. Diese wiederum kann durch eine geeignete Wahl der Orientierung der Substratoberfläche einer Wachstumsfläche des Deposits angeglichen werden. Die Ordnung, die das Substrat an der Oberfläche zeigt, ist demzufolge entscheidend, so dass Oberflächenrekonstruktionen an der Oberfläche maßgeblichen Einfluss haben können, da diese eine Abweichung von der zugrunde liegenden Kristallstruktur bewirken. Dementsprechend ist man an der Präparation von sauberen, gegebenenfalls passivierten Substratoberflächen interessiert, was z. B. - wie in der vorliegenden Arbeit - durch geeignete nasschemische Säuberung und Präparation der Substrate erreicht wird (**Kapitel 3.2.1**).

Die Qualität der epitaktisch abgeschiedenen Schicht wiederum hängt entscheidend von der Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Deposit ab. Im Fall von Homoepitaxie liegt der Idealfall vor, da Substrat und Deposit identisch sind und keine Gitterverzerrung zu überwinden ist. Im Fall der Heteroepitaxie jedoch müssen geeignete Substrate gefunden werden, die bei der zu übertragenden Kristallordnung eine geringst mögliche Gitterfehlانpassung aufweisen. Dies ist umso entscheidender, je größer die beabsichtigte Dicke der abzuscheidenden Schichten ist. Oftmals tritt bei der Heteroepitaxie ab einer gewissen Schichtdicke eine plastische Relaxation der durch die Gitterfehlانpassung verursachten Verspannung der gewachsenen Schicht auf. Diese manifestiert sich durch den Einbau von unterschiedlichen Defekten, wie zum Beispiel ausgedehnter, linienartiger Defekte, sogenannter Misfitversetzungen, die die Einkristallinität der Schicht auf makroskopischer Ebene zerstören können.

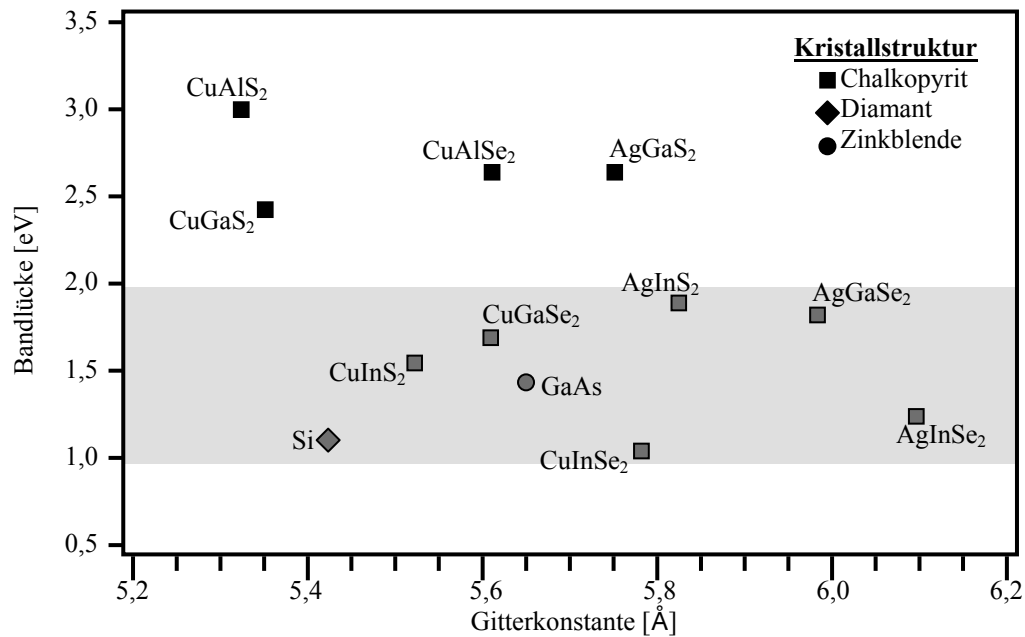


Abb. 2.16: Überblick über verschiedene Chalkopyrite und die verwendeten Substratmaterialien Silizium und Galliumarsenid hinsichtlich Bandlücke und Gitterkonstante [Land1985], [Land2000]. Grau unterlegt ist der Bereich von photovoltaischem Interesse.

In der vorliegenden Arbeit orientierte sich die Wahl der Substrate zunächst an den Ergebnissen früherer Arbeiten [Calv2002], [Hung1999]. Dabei wurden, ausgehend von n-dotiertem Silizium (111), in ersten Versuchen Erfahrungen gemacht, die im weiteren Verlauf dazu führten, dass zu dem alternativen Substratmaterial Galliumarsenid übergewechselt wurde. **Abbildung 2.16** zeigt eine Übersicht verschiedener Halbleiter mit Chalkopyritstruktur. Dabei ist die Bandlücke über der Gitterkonstanten aufgetragen. Der Bereich, der für die Photovoltaik besonders von Interesse ist, ist grau unterlegt. In der Darstellung zeigt sich, dass sowohl Silizium als auch Galliumarsenid keine idealen Substrate für CuInS_2 sind. Beide verfügen über Gitterkonstanten, die etwa gleich weit entfernt von der kürzeren Gitterkonstante a bzw. b der Chalkopyritstruktur liegen. Dabei ist die Einheitszelle des Galliumarsenids größer als die des CuInS_2 , die des Siliziums jedoch kleiner.

Weder Silizium noch Galliumarsenid weisen eine Chalkopyritstruktur auf, so dass sich nur ausgewählte Orientierungen als Substrate anbieten. **Abbildung 2.17** zeigt die Temperaturabhängigkeit der Gitterfehlانpassungen von CuInS_2 auf Galliumarsenid bzw. Silizium für die verwendeten Orientierungen (111) und (100). In beiden Fällen liegt die Gitterfehlانpassung bei etwa 2 %. Allerdings erhöht sich die Gitterfehlانpassung bei Silizium mit steigender Temperatur, während sie für Galliumarsenid sinkt.

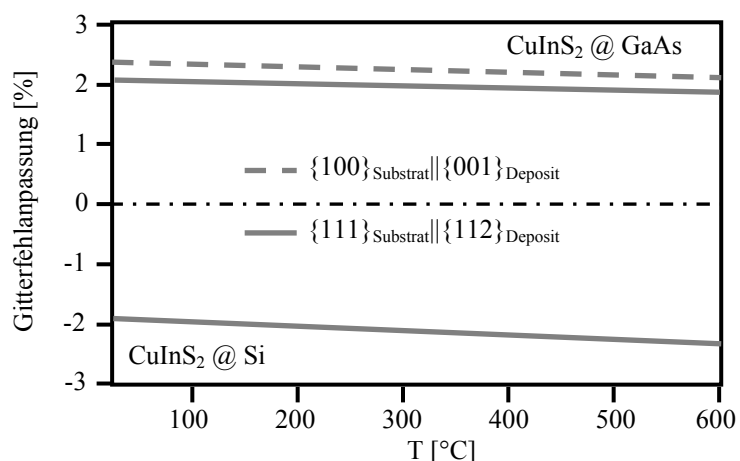


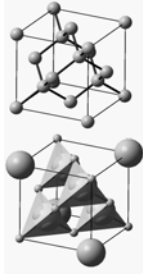
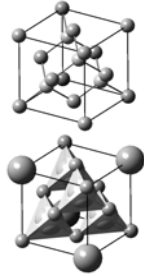
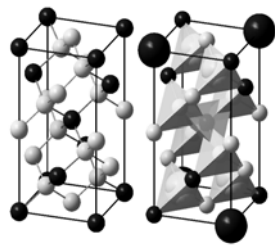
Abb. 2.17: Gitterfehlانpassung zwischen den verwendeten Substraten und Orientierungen und CuInS_2 [Calv2002].

Sowohl als Wachstums- wie auch als Spaltfläche [Henn1987] ist die (112)-orientierte Oberfläche von CuInS_2 von besonderem Interesse. Die (112)-Fläche des Chalkopyrits entspricht der (111)-Fläche der Diamant- bzw. Zinkblendestruktur, so dass entsprechende

Galliumarsenid- und Siliziumsubstrate gewählt wurden. Dabei ist zu beachten, dass die (111)-Oberfläche von Galliumarsenid entweder gallium- oder arsenterminiert vorliegen kann. Daher sind diesbezüglich die Substrate GaAs (111)A, Galliumseite, und GaAs (111)B, Arsenseite, zu unterscheiden. In der vorliegenden Arbeit fanden beide Verwendung. Um die elektronische Struktur über einen möglichst großen Raumbereich zu untersuchen, sollten zwei unterschiedliche Orientierungen präpariert werden. Dabei bietet sich die (001)-Orientierung an. Diese erfordert ein (100)-orientiertes Substrat.

In **Tabelle 2.5** sind einige ausgewählte Materialeigenschaften der Substratmaterialien Silizium und Galliumarsenid im Vergleich mit denen des Deposits CuInS₂ zusammengestellt.

Tab. 2.5: Ausgewählte Eigenschaften der Substratmaterialien und CuInS₂ im Vergleich
[Abra1973], [Abo1993], [Look1976], [Shay1975], [Sze1981].

Eigenschaften	Si	GaAs	CuInS ₂
Kristallstruktur	 Diamant	 Zinkblende	 Chalkopyrit
Raumgruppe	Fd3m	F43m	I42d
Gitterkonstante [Å]	5,43	5,65	a=b= 5,523 / c=11,133
Bandlücke [eV] @ RT	1,12 indirekt	1,42 direkt	1,53 direkt
Effektive Masse m*/m _e	0,98		
	0,19	0,067	0,16
Effektive Masse m*/m _h	0,16	0,082	
	0,49	0,450	1,3

2.4 Photoelektronenspektroskopie

Das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie (PES) basiert auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, der bereits 1887 von Hallwachs nachgewiesen wurde [Hall1888], [Hert1887]. 1905 lieferte Albert Einstein im Rahmen seiner Arbeit über die Quantisierung des Lichtes das theoretische Fundament [Eins1905]. Kai Siegbahn entwickelte in den 60er Jahren die PES als eine Methode zur oberflächensensitiven Materialanalyse, wofür er 1981 den Nobelpreis erhielt [Sieg1967].

Bei der PES werden Elektronen durch Licht hinreichend großer Photonenenergie im Bereich von einigen Elektronenvolt bis einigen Kiloelektronenvolt aus dem Festkörper herausgelöst. Die kinetische Energie, mit der sie den Festkörper verlassen, entspricht der Anregungsenergie der Photonen abzüglich der Austrittsarbeit und der Bindungsenergie des Zustandes, aus dem die Elektronen ausgelöst wurden. Das Prinzip lässt sich mit der Gleichung (2.12) ausdrücken, wenn man dabei die Wechselwirkung zwischen Photon und Elektron in erster Näherung von inelastischer Natur annimmt.

$$E_{kin} = E_{h\nu} - E_B - \Phi \quad (2.12)$$

mit E_{kin} : kinetische Energie der Photoelektronen

$E_{h\nu}$: Photonenenergie

E_B : Bindungsenergie der Photoelektronen

Φ : Austrittsarbeit der Probe

Damit ist die Bindungsenergie bei einer konstanten Anregungsenergie direkt mit der kinetischen Energie der Photoelektronen korreliert. Durch den Einsatz eines Spektrometers, das die Elektronen energieaufgelöst detektiert, erhält man so ein Bild der Bindungszustände. Das Elektronenspektrum ist dabei zu niedrigen kinetischen Energien durch einen abrupten Abbruch begrenzt. Diese sogenannte Sekundärelektronenkante markiert die kinetische Energie der Elektronen, die gerade höher als die Austrittsarbeit der Probe ist, so dass sie sie verlassen können. Zu hohen kinetischen Energien (niedrigen Bindungsenergien) wird das Elektronenspektrum durch die Elektronen der letzten besetzten Zustände beschränkt (Fermikante bzw. Valenzbandmaximum) (**Abb. 2.18**).

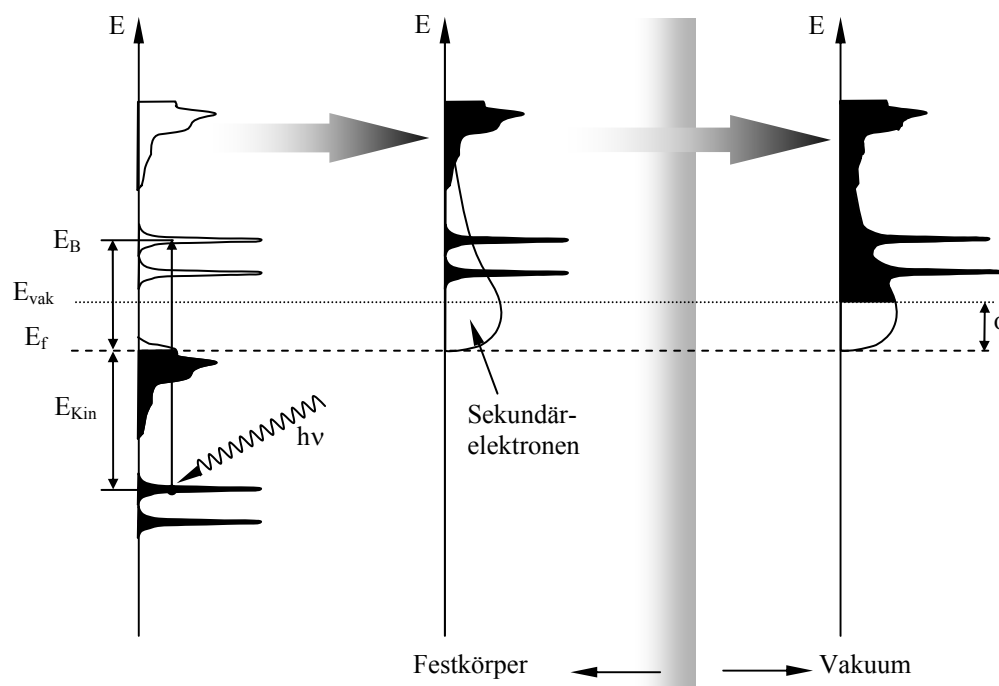


Abb. 2.18: Prinzip der Photoelektronenspektroskopie.

Bei einer über einen großen Raumwinkel integrierenden Detektion der Elektronen entspricht die Anzahl der gesammelten Elektronen einer kinetischen Energie in erster Näherung der Elektronendichte *DOS* (*Density of States*) eines Zustandes der zuzuordnenden Bindungsenergie.

Für die Analyse werden Probe und Spektrometer in elektrischen Kontakt gebracht, wodurch sich die Austrittsarbeit um die Differenz $\Phi - \Phi_S$ der Austrittsarbeiten von Probe Φ und Spektrometer Φ_S verringert (**Abb. 2.19**).

Daraus ergibt sich für (2.12):

$$\begin{aligned} E_{kin} &= E_{h\nu} - E_B - (\Phi - (\Phi - \Phi_S)) \\ &= E_{h\nu} - E_B - \Phi_S \end{aligned} \quad (2.13)$$

mit Φ_S : Austrittsarbeit
des Spektrometers

Die Bestimmung der Fermikante einer metallischen Probe erlaubt die absolute Positionierung der Energieachse. Durch die Aufnahme der Spektren von Referenzproben mit charakteristischen Photoemissionslinien bekannter Lage lässt sich der Kalibrierungsfaktor der Energieskala bestimmen.

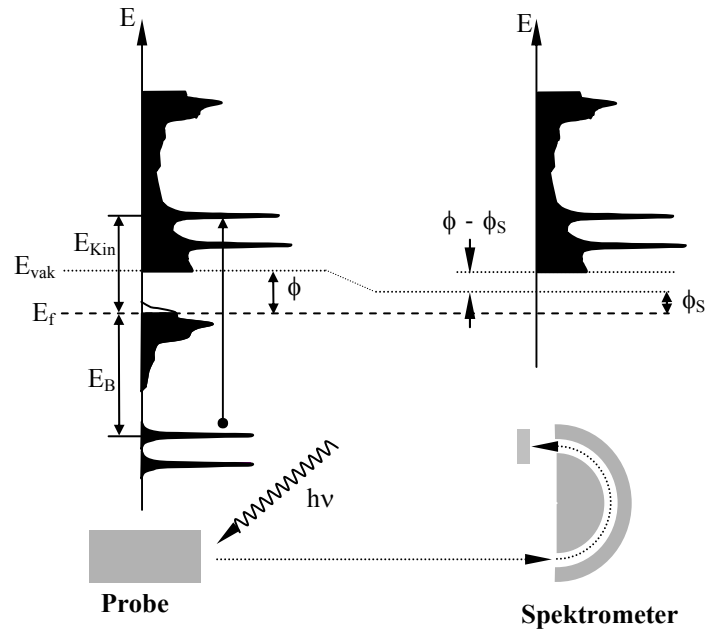


Abb. 2.19: Illustration zur Betrachtung der energetischen Verhältnisse in der Messapparatur.

2.4.1 Theoretische Beschreibung der Photoelektronenemission

Den Photoelektronenemissionsprozess vollständig quantenmechanisch zu beschreiben, gestaltet sich aufgrund seines Vielteilchencharakters als sehr komplex und aufwendig [Card1978]. Eine einfachere Behandlung erlaubt das sogenannte Drei-Stufen-Modell, das die Anregung eines Elektrons in Einteilchennäherung beschreibt [Hüfn1996].

- 1) **Anregung** eines Elektrons durch ein Photon
- 2) **Transport** des Elektrons im Festkörper zur Oberfläche
- 3) **Transmission** des Elektrons durch die Oberfläche

Die Anregung des Elektrons kann dabei nur maximal in einer Tiefe des Festkörpers erfolgen, in die das Photon vordringen kann. Man bedient sich dabei des Baer-Lambertschen Gesetzes:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\alpha(\nu)x} \quad (2.14)$$

mit x : Eindringtiefe

I_0 : Photonenstrom

α : Absorptionskoeffizient

Die mittlere Eindringtiefe wird über $x = \alpha^{-1}$ definiert und liegt in der Größenordnung zwischen 100 – 1000 Å. Die Wechselwirkung zwischen Photon und Elektron wird durch zeitabhängige Störungsrechnung behandelt.

Im **ersten Schritt** wird die Wechselwirkung des Photons mit dem Elektron beschrieben, die das Elektron aus dem Grundzustand $|\Psi_i\rangle$ in den Endzustand $|\Psi_f\rangle$ überführt. Der Zustand des Elektrons im ungestörten Zustand ist dann durch den Einteilchen-Hamiltonoperator H_0 gegeben:

$$H_0 = -\frac{p^2}{2m} + V \quad (2.15)$$

Die Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld wird durch den Störoperator H_1 erfasst. Mit dem Vektorpotential A des elektromagnetischen Feldes haben die generalisierten Impulse die Form $p - eA$. Eingesetzt in (2.15) ergibt sich:

$$\begin{aligned} H_0 &= -\frac{(p - eA)^2}{2m} + V \\ &= \frac{1}{2m} (p^2 - ep \cdot A - eA \cdot p + e^2 A^2) + V \end{aligned} \quad (2.16)$$

In Ortsdarstellung ($p \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla$) und unter Anwendung der Coulomb-Eichung $\nabla \cdot A = 0$ sowie Vernachlässigung höherer Terme in A gilt dann:

$$H \approx -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V + \frac{i\hbar}{2m} eA \cdot \nabla \quad (2.17)$$

$$= H_0 + H_1$$

$$\text{mit dem Störoperator } H_1 = \frac{i\hbar e}{2m} A \cdot \nabla$$

Unter Verwendung der zeitabhängigen Störungsrechnung erster Ordnung lässt sich die Übergangswahrscheinlichkeit w_{fi} eines Elektrons, unter dem Einfluss eines elektromagnetischen Feldes mit dem Potential A und der Energie E_{hv} vom Grundzustand $|\Psi_i\rangle$ in den Endzustand $|\Psi_f\rangle$ überzugehen, mittels **Fermis Goldener Regel** beschreiben:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f | H_1 | \Psi_i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f(k) - E_i(k) - E_{hv}) \quad (2.18)$$

Das Dipolmatrizelement wird dabei mit der δ -Funktion gewichtet, um die Energieerhaltung

$$E_f(k) = E_i(k) + E_{hv} \quad (2.19)$$

zu gewährleisten.

Für die Impulsbilanz gilt:

$$k_f = k_i + k_{hv} + G \quad (2.20)$$

mit G : reziproker Gittervektor

Bei Anregungsenergien kleiner als 30 eV kann der Photonenimpuls k_{hv} vernachlässigt werden. Der reziproke Gittervektor spielt aufgrund der Translationsinvarianz des Kristallgitters keine Rolle, so dass die Anregung als direkter Übergang betrachtet werden kann ($k_f \approx k_i$).

Im **zweiten Schritt** des Drei-Stufen-Modells wird die mittlere freie Weglänge $L(E_{kin})$ der Elektronen im Festkörper berücksichtigt. Sie bestimmt in noch höherem Ausmaß als der Absorptionskoeffizient α die Oberflächensensitivität der Photoelektronenspektroskopie. Wie aus **Abbildung 2.20** ersichtlich ist, ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen von deren kinetischer Energie abhängig und liegt allgemein mindestens eine Größenordnung tiefer als die Eindringtiefe der Photonen. Betrachtet man ein Photon, das in einem Winkel β relativ zur Oberflächennormalen in den Kristall eindringt, so gelangt es mit der Wahrscheinlichkeit w_{ph} in die Tiefe x , wo es absorbiert wird:

$$w_{ph}(x) = e^{(-\alpha x / \cos \beta)} \quad (2.20)$$

Mit der Wahrscheinlichkeit w_{fi} gemäß (2.17) wird dort ein Elektron in den Zustand der Energie E_f und den Wellenvektor k_f angeregt. Ist der Anteil des Impulses senkrecht zur Oberfläche $k_{f\perp}$ größer als ein kritischer Wert k_c , kann das Elektron den Festkörper verlassen.

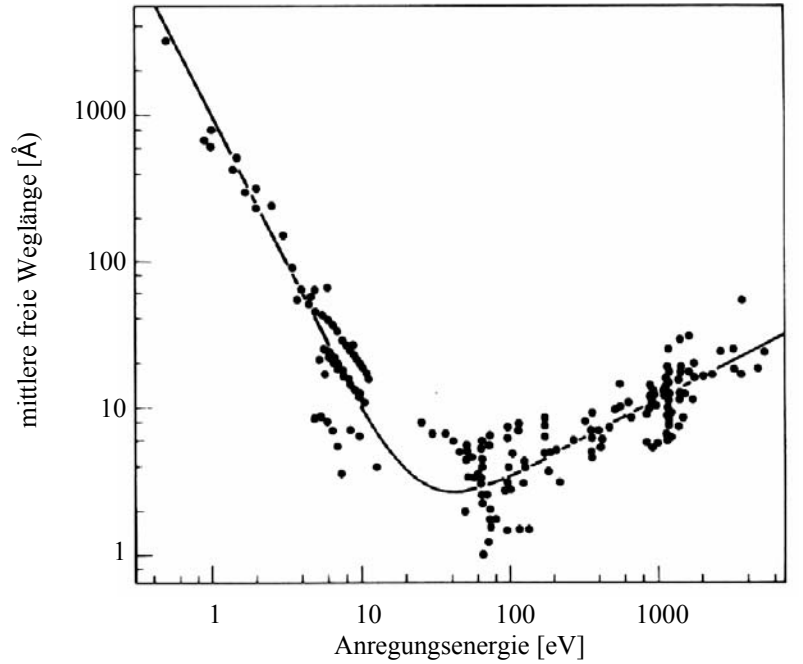


Abb.2.20: Mittlere freie Weglänge der Elektronen über der kinetischen Elektronenenergie für verschiedene Materialien [Lüth2001].

Elektronen können jedoch durch inelastische Streuprozesse Energieverluste erfahren, so dass für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron verlustfrei die Oberfläche erreicht, gilt:

$$w_e(E_{kin}, x) = e^{(-x / (L(E_{kin}) \cos \Theta))} \quad (2.21)$$

mit Θ : Austrittswinkel des Elektrons relativ zur x-Achse

Die Emissionsrate $R(E_{kin}, \Theta)$ für Elektronen mit einem Impuls $k_{f\perp} \geq k_c$ ergibt sich durch Integration über die kombinierte Wahrscheinlichkeit $w_{ph}(x) \cdot w_e(E_{kin}, x)$:

$$\begin{aligned} R(E_{kin}, \Theta) &= I_0 \int_0^\infty e^{x \left(\frac{1}{L(E_{kin}) \cos \Theta} + \frac{\alpha}{\cos \beta} \right)} dx \\ &= I_0 \frac{L(E_{kin}) \cos \beta \cos \Theta}{\cos \beta + \alpha L(E_{kin}) \cos \Theta} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Im **dritten Schritt** des Modells wird berücksichtigt, dass die Elektronen für einen Austritt aus dem Festkörper in das Vakuum eine Potentialbarriere, das sogenannte innere Potential V_0 , zu überwinden haben.

Das innere Potential V_0 setzt sich formal aus zwei Anteilen zusammen (**Abb. 2.21**) [Sald1994]. Den ersten Anteil stellt die Austrittsarbeit Φ dar, die Energie, die das Elektron beim Verlassen des Festkörpers vom Fermi-Niveau aus verliert. Dies ist die Differenz zwischen Fermi-Niveau E_{Fermi} und elektrostatischem Potential $E_{\text{es}}(z)$, das außerhalb des Festkörpers dem Vakuumpotential E_{Vakuum} entspricht und sich beim Übergang vom Vakuum in den Kristall geringfügig ändert. Diese Änderung wird durch eine quantenmechanische Betrachtung der über die Festkörperoberfläche hinausragenden Elektronenwellenfunktion und damit auch Elektronendichte erklärbar. Es wird eine Dipollage an der Oberfläche erzeugt, die zu einer Absenkung des elektrostatischen Potentials um den Betrag ΔE führt.

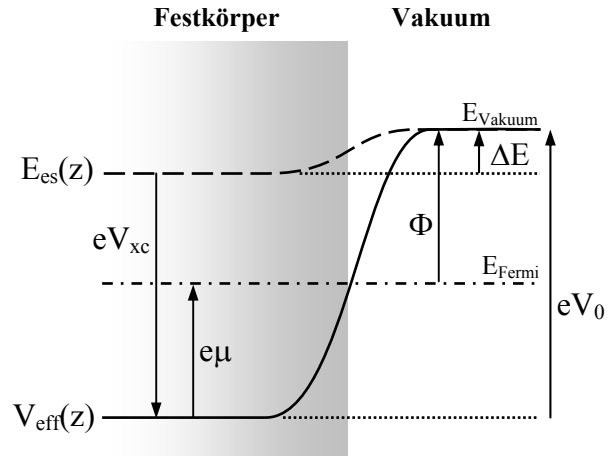


Abb. 2.21: Skizze zur Erläuterung des inneren Potentials V_0 .

$$\Phi = E_{\text{Fermi}} - E_{\text{Vakuum}} - \Delta E$$

$$= E_{\text{Fermi}} - E_{\text{es}} \quad (2.23)$$

Der zweite Anteil, der im inneren Potential wirksam ist, wird durch das Austausch-Korrelationspotential V_{xc} beschrieben, das in

$$e\mu = E_{\text{Fermi}} - eV_{\text{eff}} \quad (2.24)$$

Kapitel 2.2 im Zusammenhang mit der Dichtefunktionaltheorie eingeführt wurde. Dies berücksichtigt die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, was aufgrund des Bestrebens der Elektronen, sich gegenseitig auszuweichen, zu einer Absenkung der

$$eV_0 = e\mu - \Phi \quad (2.25)$$

potentiellen Energie führt. Dadurch bildet sich innerhalb des Festkörpers ein wesentlich geringeres effektives Potential V_{eff} aus als das elektrostatische Potential $E_{\text{es}}(z)$. Die Differenz zum Fermi-Niveau wird chemisches Potential μ genannt.

Damit setzt sich das innere Potential aus chemischem Potential μ und Austrittsarbeit Φ zusammen:

Im Gegensatz zu der Austrittsarbeit Φ , die sich über die Differenz zwischen Anregungsenergie und der energetischen Lage der Sekundärelektronenkante ermitteln lässt, kann das chemische Potential experimentell nur schwer bestimmt werden. Zieht man jedoch die in der Dichtefunktionaltheorie (**Kapitel 2.2**) skizzierte *Muffin-Tin*-Näherung für das effektive Potential innerhalb des Festkörpers heran, so lässt sich das chemische Potential μ über das *Muffin-Tin*-Potential, *Muffin-Tin-Zero* (MTZ), abschätzen:

$$e\mu = E_{\text{Fermi}} - \text{MTZ} \quad (2.26)$$

Für CuInS_2 wurde das innere Potential von Eyert über das *Muffin-Tin*-Potential mit 8.09 eV abgeschätzt. Bei dem Durchtritt durch die Festkörperoberfläche verliert das Elektron

einen dem inneren Potential V_0 entsprechenden Anteil der Energie. Dies schlägt sich in einer Impulsänderung senkrecht zur Festkörperoberfläche nieder.

Dies führt zu einer Brechung des Elektrons zur Festkörperoberfläche hin. Der Impulsanteil k_{\parallel} parallel zur Oberfläche bleibt dabei unverändert, so dass nur die bisher als quasi-frei behandelten Elektronen aus dem Festkörper austreten und detektiert werden können, für die die folgende Bedingung erfüllt ist:

Der Photoemissionsstrom lässt sich aus den drei Schritten zusammenfassen zu:

$$J(E_{kin}, \Theta) = P(E_i \rightarrow E_f) \cdot R(E_{kin}, \Theta) \cdot D(E_f) \cdot f_0(E_i) [1 - f_0(E_f)] \quad (2.28)$$

mit P : Wahrscheinlichkeit der Photoabsorption

R : Wahrscheinlichkeit der Propagation zur Oberfläche

D : Wahrscheinlichkeit des Durchtritts durch die Oberfläche

Der Faktor $f_0(E_f)[1-f_0(E_f)]$ stellt dabei sicher, dass nur Anregungen aus einem besetzten Zustand in einen unbesetzten Zustand berücksichtigt werden.

2.4.2 Polarisisationseffekte

Wird zur Anregung der Photoelektronen polarisiertes Licht verwendet, gelten bei der Photoemission Auswahlregeln für die Anregungen, die bewirken, dass nur Anfangszustände passender Symmetrie angeregt werden können. Dementsprechend führt das zu einer unterschiedlichen Anzahl von Photoelektronen und der Detektion oder dem Verschwinden von Zuständen in den Photoelektronenspektren. Im Einzelfall müssen aufgrund der Hybridisierung der Zustände im Kristallfeld aufwendige Rechnungen durchgeführt werden, um eine Aussage über die geltenden Auswahlregeln zu erhalten [Eber1980b], [Herm1977].

Für den speziellen Fall linear polarisierter Strahlung und einer Messgeometrie, bei der die einfallende Strahlung und Detektion in einer Spiegelebene der Kristalloberfläche liegen (**Abb. 2.22**), lassen sich jedoch einfache Auswahlregeln für die Übergänge vom Grundzustand in den angeregten Zustand formulieren, die eine Abschätzung ermöglichen [Hüfn1996].

Dabei werden die Paritäten von Polarisation, Grundzustand und angeregten Zustand bezüglich der Spiegelebene verglichen. Liegt die Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung in der Spiegelebene, so enthält der Impulsoperator der Störung gemäß **Abbildung 2.22** nur y- und z-Komponenten, zeigt also eine gerade Symmetrie bezüglich der Spiegelebene. Die Elektronenorbitale des Grundzustandes können entweder gerade oder ungerade bezüglich der Spiegelebene sein.

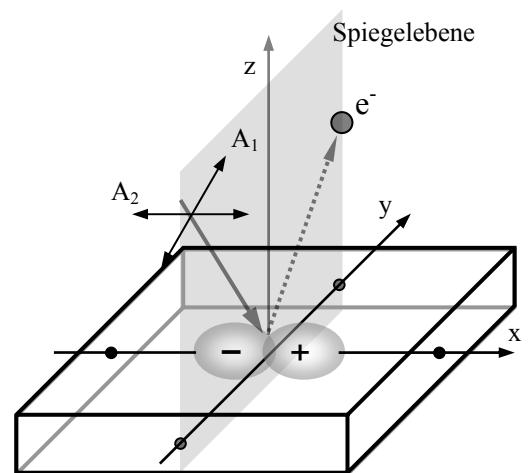


Abb. 2.22: Beispiel einer zur yz-Ebene ungeraden p-Wellenfunktion, angeregt durch linear polarisierte Strahlung mit $A_1 \parallel yz$ -Ebene und $A_2 \perp yz$ -Ebene und Detektion innerhalb der Spiegelebene.

Aus Symmetriegründen muss gelten, dass die Symmetrie des Ausgangszustandes in die Symmetrie des Endzustandes überführt wird, demnach werden die Symmetrien bezüglich der Spiegelebene einfach multipliziert. Photoelektronenemission tritt nur auf, wenn die Übergangsmatrix totalsymmetrisch (=gerade) ist, also wenn das Produkt der Symmetrien gerade ist.

Für die in **Abbildung 2.22** dargestellte Situation folgt daraus also, dass für den p-Zustand zur Spiegelebene ($\psi_i = \text{ungerade}$) nur eine ungerade Symmetrie der Polarisation zur Spiegelebene, also $A_2 \perp yz\text{-Ebene}$, die Bedingung für Photoelektronenemission ($\psi_f = \text{gerade (ebene Welle)}$) erfüllt. Für $A_1 \parallel yz\text{-Ebene}$ ergibt sich das Produkt aus $\psi_i \cdot A_1 \parallel yz\text{-Ebene} = \text{ungerade} \cdot \text{gerade} = \text{ungerade}$, das heißt keine Photoelektronenemission.

2.4.3 Charakteristische Anteile von Photoelektronenspektren

Die *electron distribution curve (EDC)* eines Photoelektronenspektrums zeigt sich als eine Faltung von Anfangs- und Endzuständen in einer sogenannten *joint density of states (JDOS)*. Bei höheren kinetischen Energien ($> 10 \text{ eV}$) kann die Strukturierung der Endzustandsdichte vernachlässigt und der Endzustand mit einer der Dispersion freier Elektronen entsprechenden Parabel und entsprechend konstanten Elektronenzustandsdichte angesetzt werden. In diesem Fall stellt die EDC ein Bild der Anfangszustände dar.

Abhängig von der Energie der monoenergetischen Photonen unterscheidet man *XPS (x-ray photoelectron spectroscopy)* und *UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy)*. Mittels UPS ($h\nu < 100 \text{ eV}$) deckt man den Bereich vom Valenzband bis zu schwach gebundenen Rumpfelektronen ab, wodurch die UPS sich zur Untersuchung der elektronischen Struktur eignet. Dagegen erreicht man bei XPS auch stärker gebundene Rumpfstände. Der Einsatz eines Synchrotrons bietet die Möglichkeit einer frei wählbaren Photonenenergie aus einem breiten Energiebereich bei hoher Intensität. Je nach Probenmaterial und dessen Zusammensetzung können eine Vielzahl von Effekten zum Gesamtbild der EDC beitragen.

Photoelektronenlinien

Die intensitätsstärksten und schärfsten Linien in einer EDC werden von den Photoelektronen gebildet, die aus Rumpfniveauständen stammen. Diese bilden dabei ein für jedes Element charakteristisches Linienspektrum. Daher kann die XPS zur Untersuchung der Zusammensetzung der Probe eingesetzt werden.

Die Linienform der Photoelektronenlinien lässt sich durch eine Faltung aus einer Gaußkurve und einer Lorentzkurve darstellen. Dabei rührt der gaussförmige Anteil von der spektralen Auflösung des Spektrometers her. Die Linienbreite der Lichtquelle und die Linienverbreiterung der angeregten Zustände aufgrund ihrer beschriebenen Lebensdauer führen zu einem lorentzförmigen Anteil.

Satelliten

Nicht-monochromatisierte Röntgenquellen emittieren neben der dominierenden $K\alpha$ -Linie zusätzlich diskrete Photoenergien, die in Lage und

Tab. 2.6: Verwendete Anregungsquellen mit den Energien der Hauptlinien sowie der Satellitenlinien und relativen Intensitäten [Card1978].

Quelle	Energie [eV]	relative Intensität
He I Satelliten	21,22	100
	23,09	2,0
	23,75	0,4
	24,05	0,1
He II Satelliten	40,82	100
	48,38	10,0
	51,00	0,6
	52,32	0,2
	53,00	0,1
Mg Kα Satelliten	1253,6	100
	1262,1	9
	1263,7	5
Al Kα Satelliten	1486,6	100
	1496,3	7
	1498,3	3

Intensitätsverhältnissen zur Hauptlinie charakteristisch für das Anodenmaterial sind. Ebenso zeigen auch die Hauptlinien der He-Lampe (He I und He II) Satelliten (**Tabelle 2.6**).

Diese zusätzlichen Photonen höherer Anregungsenergien erzeugen jeweils ein separates Photoelektronenspektrum der Probe entsprechender Intensität, das der EDC der Hauptlinie überlagert ist. Dies führt insbesondere dazu, dass neben dominierenden Linien im Photoelektronenspektrum sogenannte Satellitenlinien zu beobachten sind. Diese lassen sich durch ein entsprechend gewichtetes und verschobenes Abbild der EDC vom Ursprungsspektrum zumindest in erster Näherung entfernen.

Sekundärelektronenuntergrund

Das Photoemissionsspektrum wird von scharfen Peaks bestimmt, die von einem zu niedrigen kinetischen Energien ansteigenden Untergrund überlagert sind. Dieser kontinuierliche Untergrund wird von Elektronen verursacht, deren kinetische Energie durch statistisch auftretende, inelastische Energieverlustprozesse reduziert wurde. Dementsprechend trägt jeder Emissionspeak zu niedrigen kinetischen Energien hin durch inelastisch gestreute Elektronen zum Sekundärelektronenuntergrund bei. Dies kompliziert insbesondere bei einer dichten Folge von Peaks bzw. in einem steileren Bereich des Sekundärelektronenuntergrunds einen Untergrundabzug. Ein derartiger Abzug des Sekundärelektronenuntergrund ist nötig, da sich der Untergrund bei der quantitativen Auswertung einzelner Signale störend auswirkt.

Spin-Bahn-Aufspaltung

Für vollbesetzte Rumpfniveaus ergeben sich aufgrund des unterschiedlichen Spins zwei unterschiedliche Spin-Bahn-Kopplungen, die zu unterschiedlichen Gesamtenergien des Zustandes führen. Dies führt in der EDC zu einer Aufhebung der Entartung der vollbesetzten Zustände und somit zu einer Dublett-Bildung.

Dabei ist das Intensitätsverhältnis I des jeweiligen Gesamtbahndrehimpuls $j = |l \pm \frac{1}{2}|$ gegeben durch die Drehimpulsquantenzahl l des Zustandes [Hake1996]:

$$\frac{I\left(j = \frac{1}{2}\right)}{I\left(j = \frac{3}{2}\right)} = \frac{2\left(l - \frac{1}{2}\right) + 1}{2\left(l + \frac{1}{2}\right) + 1} = \frac{l}{l + 1} \quad (2.29)$$

So ergibt sich für p-Zustände ein Verhältnis von 1:2 und für d-Zustände von 2:3. Die energetische Größe der Aufspaltung ist materialabhängig. Für die bei der Untersuchung von CuInS_2 wichtigen Dubletts von Kupfer, Indium und Schwefel liegen die Dublett-Aufspaltungen bei 19,80 eV (Cu 2p), 7,54 eV (In 3d) und 1,18 eV (S 2p) [Moul1995].

Chemische Verschiebung

Die Bindungsenergie eines Elektrons ergibt sich nicht allein aufgrund der spezifischen atomaren Parameter, sondern wird auch von der Art der Einbindung und der näheren Umgebung des Atoms in einen Festkörper beeinflusst. Dabei wird der atomare Grundzustand des Elektrons E_0 vornehmlich durch die chemische Verschiebung E_{chem} modifiziert. Diese berücksichtigt, dass sich die energetischen Zustände in einem Atom bei einer chemischen Bindung an ein anderes Atom ändern. Einen weiteren Beitrag liefern ein Madelung-Term ΔE_{Mad} und ein Relaxationsterm ΔE_{Relax} .

$$E_B = E_0 + \Delta E_{\text{chem}} + \Delta E_{\text{Mad}} + \Delta E_{\text{Relax}} \quad (2.30)$$

ΔE_{Mad} enthält den Einfluss der übernächsten Nachbaratome, der sich vor allem in ionischen Verbindungen zeigt. ΔE_{Relax} beschreibt die Wechselwirkung, der ein Photoelektron mit dem Lochzustand unterliegt, der von den verbliebenen Elektronen mehr oder weniger abgeschirmt wird. Sowohl der Madelung- als auch der Relaxationsterm wirken der chemischen Verschiebung entgegen und können sie sogar kompensieren.

Auger-Elektronen

Wird durch eine Anregung ein stark lokalisiertes Elektron aus einem Atom entfernt, so wird das entstandene Loch durch Rekombination mit einem Elektron aus einem weniger stark gebundenen Zustand gefüllt. Die Rekombinationsenergie kann neben der strahlenden Rekombination, die bei der XES genutzt wird, strahlungslos an ein anderes Elektron übertragen werden. Ist diese Energie groß genug, so kann dieses Elektron seinerseits das Atom verlassen und als Augerelektron detektiert werden (**Abb. 2.23**). In dem weitaus häufigsten Fall wird dabei ein Elektron derselben Schale emittiert, aus dem das rekombinierende Elektron stammt [Berg1992].

Die Auger-Elektronenlinien tragen eine entsprechende Nomenklatur (z.B. KLL), die in ihrer Reihenfolge angeben, in welcher Schale sich das ursprüngliche Loch befand (z.B. K), aus welcher Schale das rekombinierende Elektron stammte, (z.B. L), und aus welcher Schale das Elektron emittiert wurde, (z.B. L) [Moul1995].

Da die kinetische Energie der Auger-Elektronen ausschließlich von der Energiedifferenz der beteiligten Niveaus abhängt, ist die energetische Lage der Auger-Linien in der kinetischen Darstellung der EDC konstant und unabhängig von der Anregungsenergie. Zudem besitzt der Auger-Prozess anders als der einfache Photoemissionsprozess einen Zwei-Loch-Endzustand, wodurch die Energiedifferenzen zu denen des Ein-Loch-Endzustandes des Photoemissionsprozesses leicht verschoben sind.

Die Auger-Elektronensignale bestehen aus einer Vielzahl von Linien, die von an den Übergängen beteiligten Elektronenzuständen der Schalen herrühren und deren Intensitäten mit den korrespondierenden Übergangswahrscheinlichkeiten gewichtet sind. Innerhalb einer Auger-Elektronenliniengruppe gibt es jedoch immer einen dominierenden Peak, der in Schärfe und Intensität mit „wahren“ Photoelektronenlinien vergleichbar ist.

Für die Untersuchungen des Materialsystems CuInS_2 mittels einer Mg-Röntgenquelle sind vornehmlich die Auger-Linien In MNN und Cu LMM von Interesse.

Shake-up/off-Linien

In der theoretischen Betrachtung wurde der Photoemissionsprozess als ein Vorgang behandelt, bei dem nur ein Elektron beteiligt ist. Die sogenannten Shake-up- und Shake-off-Linien haben ihre Ursache in den dabei vernachlässigten Wechselwirkungen zwischen einem Photoelektron und einem weiteren Elektron. Überträgt das Photoelektron einen Teil seiner Energie an ein Valenzelektron, so dass das Valenzelektron in einen energetisch höheren

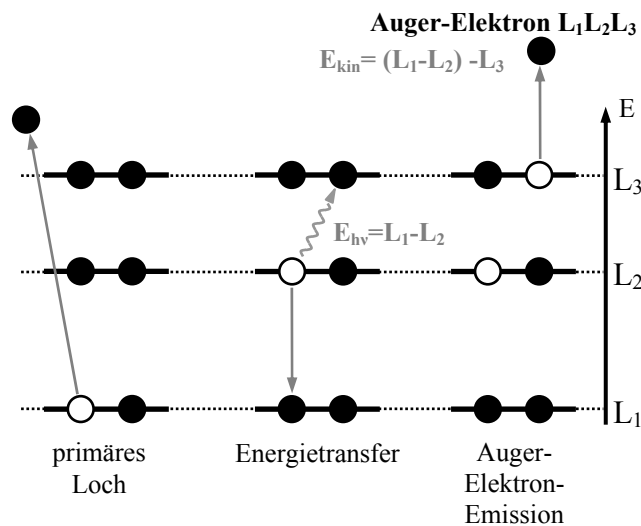


Abb. 2.23: Illustration zum allgemeinen Prinzip des Auger-Prozesses am Beispiel der Emission eines Auger-Elektrons mit der Bezeichnung $L_1L_2L_3$.

Zustand befördert wird, so sinkt die kinetische Energie des Photoelektrons (Abb. 2.24). Die korrespondierende Shake-up-Linie findet sich, zu niedrigen kinetischen Energien verschoben, neben der Zustandslinie des Photoelektrons. Der energetische Abstand entspricht dabei der Energiedifferenz von Grundzustand und angeregtem Zustand des Valenzelektrons.

Ist die Energieabgabe des Photoelektrons an das zweite Elektron groß genug, um es aus seinem Grundzustand gänzlich herauszulösen, so dass es ebenfalls emittiert wird, spricht man von einem Shake-off-Effekt. Der Energieverlust des Photoelektrons ist dann statistisch verteilt, so dass sich keine diskreten Verschiebungen mehr ausmachen lassen und es zum Sekundärelektronenuntergrund beiträgt [Moul1995].

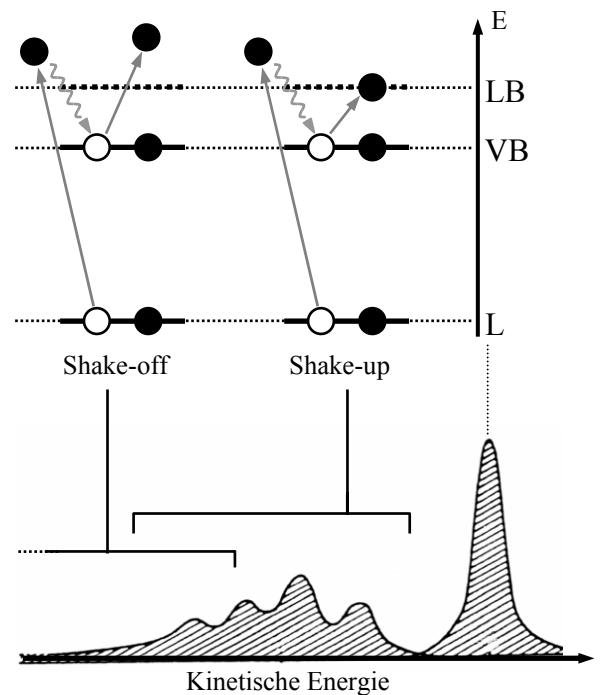


Abb. 2.24: Illustration zum Shake-up- und Shake-off-Prozess [Brig1983].

Plasmonen

Das Photoelektron kann auf seinem Weg durch den Festkörper auch kinetische Energie verlieren, indem es diese kollektiv an die Elektronen im Festkörper abgibt und diese zu Schwingungen anregt. Dieser Energieverlust erfolgt in diskreten Portionen, die dem ganzzahligen Vielfachen der Plasmafrequenz entsprechen. Diese Plasmonenanregung resultiert in einer in der Intensität exponentiell abklingenden Folge von diskreten Linien zu niedrigen kinetischen Energien neben der Hauptlinie des Photoelektronenzustandes [Berg1992].

2.4.4 Auswertung der Photoelektronenspektren

Aus XP-Spektren lassen sich direkt und indirekt verschiedene Größen bestimmen, die eine Charakterisierung der Probe unter anderem hinsichtlich Zusammensetzung, chemischer Bindungen und Stöchiometrie ermöglichen. Aus diesem Grund ist die XPS auch als *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)* bekannt [Sieg1967].

Im Folgenden sollen die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Größen und Parameter hinsichtlich ihrer Bedeutung und Bestimmung kurz vorgestellt werden.

Bevor eine quantitative Auswertung von Photoelektronenemissionslinien erfolgen kann, muss der Sekundärelektronenuntergrund abgezogen werden. Der Untergrundabzug hat entscheidende Auswirkung auf die Qualität der nachfolgenden Linienanpassung. Es existieren verschiedene Modelle für die Untergrundapproximation [Cast2001], [Shir1972], [Toug1988], [Végh2006], wobei in der vorliegenden Arbeit durchgehend der Untergrundabzug nach dem Modell von Shirley zur Anwendung kam (Abb. 2.25).

Entsprechend des Gauß-Lorentz-Charakters der Linienform werden bei einer quantitativen Auswertung der Spektren nach einem geeigneten Untergrundabzug die Peaks mit einer Faltung von Gauß- und Lorentz-Kurven, sogenannten Voigt-Profilen, rechnergestützt angenähert. Die integrierte Intensität I_x ist dann proportional zur Teilchendichte n_x des entsprechenden Elementes x . Dabei ist zu beachten, dass für den Vergleich unterschiedlicher, spin-bahn-aufgespaltener p- und d-Zustände, z.B. Cu 2p mit In 3d, das Integral über das komplette Dublett berücksichtigt werden muss. Es gilt:

$$I_x = n_x \cdot f \cdot \sigma_x \cdot \Theta \cdot y \cdot A \cdot \lambda \cdot T \quad (2.31)$$

mit f : Photonenfluß der Röntgenröhre

σ : Wirkungsquerschnitt des Übergangs

Θ : Winkelleffizienz des Spektrometers

T : Transmissionsfunktion des Spektrometers

y : Photoelektronenausbeute

A : Probenfläche

λ : mittlere freie Weglänge

Die Parameter A , Θ und f können während einer Messung verschiedener charakteristischer Photoemissionslinien als konstant angenommen werden. Die Parameter y und λ hängen von der kinetischen Energie der Elektronen in der Probe und deren freier Ladungsträgerdichte in der Probe ab, während die Transmissionsfunktion allein von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt. Zusammen mit dem materialspezifischen Parameter σ_x lassen sich diese Parameter in einem sogenannten Sensitivitätsfaktor S_x vereinigen, der für das Spektrometer hinsichtlich des betrachteten, angeregten Übergangs eines Materials tabelliert vorliegt [SPEC1997]:

$$I_x = n_x \cdot S_x \quad (2.32)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Sensitivitätsfaktoren zur Auswertung der Cu-2p-, In-3d- und S-2p-Linien sind in **Tabelle 2.7** zusammengefasst.

Bei der Charakterisierung von Verbindungen ist man besonders an der chemischen Verschiebung interessiert. Deren Identifizierung kann ohne die gleichzeitige Referenz des reinen Materials aufgrund von Bandverbiegungen und Dotierungen erschwert werden. Der sogenannte modifizierte Augerparameter nach Gaarenstroom und Winograd [Gaar1977] bietet dafür eine Lösung. Er ist als die Summe der kinetischen Energielage der Auger-Hauptlinie und der Bindungsenergielage der Hauptzustandslinie definiert:

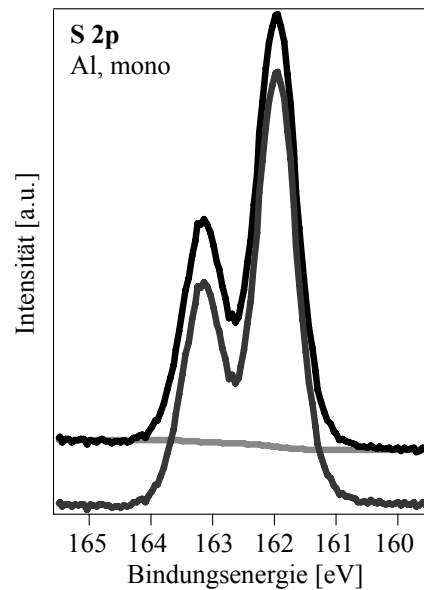


Abb. 2.25: Untergrundabzug am Beispiel des S-2p-Dubletts einer CuInS₂-Probe. Dargestellt sind EDCs mit und ohne Untergrundabzug sowie der Untergrund nach Shirley [Shir1972].

Tab. 2.7: verwendete Sensitivitätsfaktoren S der in CuInS₂ enthaltenen Elemente [SPEC1997].

Linie	S_{Mg}
Cu 2p _{3/2}	2,810
In 3d _{5/2}	3,712
S 2p _{3/2}	0,374

$$\alpha = KE(\text{Auger}) + BE(\text{Hauptlinie}) \quad (2.33)$$

Dadurch nutzt man die chemische Verschiebung von Auger-Linie und Photoelektronenemissionslinie kumulativ aus, während sich gleichzeitig energieverschiebende Effekte, die nicht den chemischen Verschiebungen angehören, wie Bandverbiegungen und Dotierung, bei Auger- und Hauptlinie gegenseitig aufheben. Durch die Addition von kinetischer Energie der Auger-Linie und Bindungsenergie der Photoemissionslinie gelangt man zu einer charakterisierenden Größe, die unabhängig von der Anregungsenergie ist. Für die verschiedenen üblichen Materialverbindungen finden sich Augerparameter in diversen Datenbanken katalogisiert, die stetig empirisch aktualisiert werden [NIST2003]. Die Augerparameter, die für die Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit präparierten CuInS_2 -Proben von Bedeutung sind, sind in **Tabelle 2.8** zusammengestellt [Sche1994].

Tab. 2.8: Für CuInS_2 -Schichten relevante Auger-Parameter [Sche1994]. $\Delta\alpha = \pm 0,1 \text{ eV}$.

CuInS_2	epitaktisch		polykristallin	
	α_{Cu}	α_{In}	α_{Cu}	α_{In}
Cu-reich	1849,5	852,5	1849,1	852,6
In-reich	1849,1	852,1	1848,9	852,4
stöchiometrisch	1849,3	852,3		
$\text{CuS}_{\text{segregiert}}$	1850,5		1850,1	
Cu-S	1849,5			
In-S		852,4		
Cu-Folie	1851,4		1850,9	
In-Folie		854,3		854,3

Die Photoelektronenspektroskopie liefert ein über die von Photonen und Spektrometer erfasste Probenfläche integriertes Bild der elektronischen Zustände. Vorhandene Domänen unterschiedlicher Zusammensetzungen können von einer herkömmlichen PES-Anlage nicht aufgelöst werden. Daher erhält man bei der Auswertung der XPS-Hauptlinien der beteiligten Elemente nur einen statistischen Eindruck der Zusammensetzung und keinen Aufschluss über die räumliche Anordnung der Phasen, in denen die Elemente miteinander verbunden vorliegen.

Um dennoch einen Eindruck zu erhalten, in welchem Bereich des Gibbs'schen Phasendreiecks (**Abb. 2.26**) sich die statistische Zusammensetzung der präparierten CuInS_2 -Proben befindet und inwiefern sie vom Idealfall des stöchiometrischen Wachstums abweicht, wurden die Kenngrößen *Stöchiometrie-* sowie *Molekularitätsfaktor* bestimmt.

Bei dem Stöchiometrie-Faktor Δs handelt es sich um ein Maß für die Abweichung hinsichtlich der Cu_2S - In_2S_3 -Konode, während der Molekularitätsfaktor Δm Aufschluss darüber gibt, inwieweit sich die Probe im kupfer- bzw. indiumreichen Regime befindet (**Tab. 2.9**) [Roga1997].

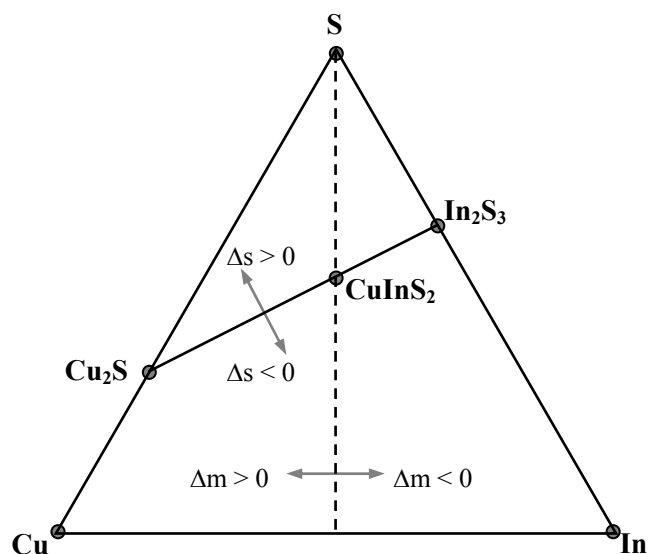


Abb. 2.26: Gibbs'sches Phasendreieck für CuInS_2 mit eingezeichneter Cu_2S - In_2S_3 -Konode, dem stöchiometrischen Punkt sowie der Lage von Δm und Δs [Migg1991], [Roga1997].

Die Bestimmung Δs und Δm erfolgt über die aus den XPS-Hauptlinien der beteiligten Elemente bestimmten Stoffmengen:

$$\Delta s = \frac{2[S]}{[Cu] + 3 \cdot [In]} - 1 \quad (2.34)$$

$$\Delta m = \frac{[Cu]}{[In]} - 1$$

Tab. 2.9: Aussagekraft von Δs und Δm [Roga1997].

	< 0	= 0	> 0
Δs	S-arm	stöchiometrisch	S-reich
Δm	Cu-arm In-reich		Cu-reich In-arm

2.4.5 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARUPS)

Bei der einfachen XP- bzw. UP-Spektroskopie erfolgt die Photoelektronendetektion in Normalemission zur Probe und bei einem Akzeptanzwinkel des Spektrometers von ca. $\pm 10^\circ$. Der Akzeptanzwinkel beschreibt dabei den Winkel, unter dem Photoelektronen den Festkörper gerade noch verlassen und vom Detektor erfasst werden können. Dadurch erhält man ein über einen großen Winkelbereich integriertes Bild der elektronischen Zustandsdichte.

Die Erfassung der Bandstruktur, d. h. der Dispersion $E(k)$, verlangt Kenntnis über den Photoelektronenimpuls k , d. h. die Emissionsrichtung der Photoelektronen. Dies lässt sich durch eine winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie erreichen. Dabei wird der Akzeptanzwinkel möglichst gering gewählt ($\leq 1^\circ$). Die Annahme des Endzustandes als freies Elektron ist umso zutreffender je größer die kinetische Energie und damit die Anregungsenergie ist. Allerdings steigt auch mit der kinetischen Energie die Ausdringtiefe der Photoelektronen, was über die verstärkt auftretenden Wechselwirkungen eine Verbreiterung des Photoelektronenimpulses zur Folge hat.

Im Interesse einer optimalen Impulsauflösung verwendet man daher vorzugsweise einen Anregungsenergiebereich, bei dem die detektierten Photoelektronen eine kinetische Energie von 10 – 50 eV erhalten. Dies erfordert eine Anregung im ultravioletten Energiebereich. Daher wird diese Art der PES *Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* (ARUPS) genannt und ist besonders oberflächenempfindlich.

Aufgrund der eingangs im Zusammenhang mit dem Drei-Schritte-Modell erläuterten Überwindung der Potentialbarriere des inneren Potentials V_0 , ergibt sich bei Verlassen des Festkörpers eine Impulsänderung senkrecht zur Oberfläche (**Abb. 2.27**). Daher lässt sich der Photoelektronenimpuls in eine von der Impulsänderung betroffene Komponente senkrecht zur Oberfläche k_\perp und eine nicht betroffene Komponente k_\parallel parallel zur Festkörperoberfläche zerlegen. Die Impulsänderung beträgt dabei die Höhe des inneren Potentials. Für die beiden Impulskomponenten gilt [Plum1982]:

$$|k_\perp^i| = \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2 \cdot m_e \cdot (E_{kin} + eV_0)} \quad (2.35)$$

$$|k_\parallel^i| = |k_\parallel^a| = \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2 \cdot m_e \cdot E_{kin}} \cdot \sin(\Theta_a) \quad (2.36)$$

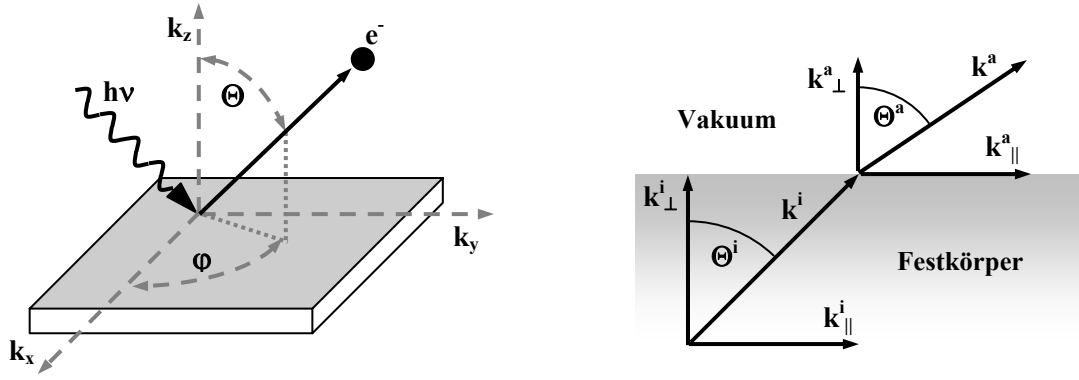


Abb. 2.27: Geometrische Verhältnisse bei ARUPS. Der Einfallswinkel des anregenden Photons kann vernachlässigt werden. Der Winkel ϕ wird im Experiment über die Drehung der Probe variiert, während der Winkel Θ vom Detektor abgefahren wird.

Die ARUPS-Messung der Zustandsdichte für eine Bindungsenergie bzw. kinetische Energie in Abhängigkeit von $k_{||}$ erfolgt im Realraum außerhalb des Festkörpers bei konstanter Anregungsenergie und variiertem Winkel, also entlang eines Weges auf einer Kugelfläche (**Abb. 2.28**). Dies korrespondiert zu einer Messung der elektronischen Zustandsdichte im Impulsraum ebenfalls auf einer Kreisbahn, deren Radius durch die kinetische Energie der Elektronen im Festkörper bestimmt wird. Der Radius der Kugel ergibt sich dabei aus (2.35). Die $k_{||}$ -Komponente ist dementsprechend die Projektion der Kreisbahn auf die Oberflächenebene im Impulsraum.

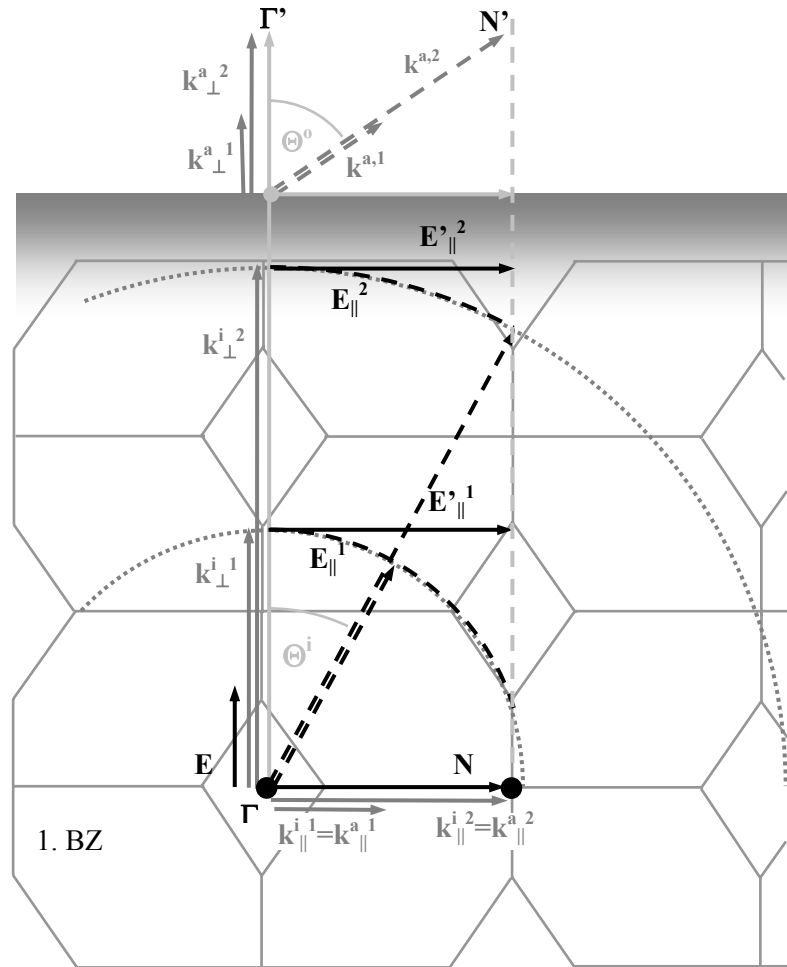


Abb. 2.28: Illustration zur Betrachtung von k_{\perp} - und $k_{||}$ -Messungen bei unterschiedlichen Energien ($E_{hv}^1 < E_{hv}^2$), sowie der Berechnungen von Eyert ($E_{\perp}^1, E_{||}^1, E_{||}^2$) auf den jeweiligen Kugeloberflächen und den zugehörigen Projektionen der Rechnungen ($E_{||}^1, E_{||}^2$), die mit den Messungen verglichen werden können.

Für die Bestimmung der k_{\perp} -Komponente muss die Anregungsenergie bei einer Detektion in Normalemission variiert werden. Dies korrespondiert mit einer Erfassung der elektronischen Zustandsdichte auf der Oberfläche einer Kugel, deren Radius sich mit steigender Anregungsenergie vergrößert und den Messpunkt auf einer Geraden durch den reziproken Raum in Richtung der reziproken Festkörperoberflächenebene bewegt.

Wie aus **Abbildung 2.28** ersichtlich, ist für eine k_{\parallel} -Messung anders als für eine k_{\perp} -Messung kein symmetrischer Verlauf der Bandstrukturen zu erwarten, da die Messung auf dem Kreisbogen keiner hochsymmetrischen Richtung folgt. Ein symmetrischer Verlauf der Bandstrukturen stellt sich allein dann ein, wenn die Messung entlang einer Geraden durch den Impulsraum verläuft. Dies erfordert bei bekanntem inneren Potential eine Anpassung der Anregungsenergie für jeden Winkel.

2.5. Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Ein gängiges Mittel zur Untersuchung des atomaren Aufbaus von kristallinen Festkörperoberflächen ist die Beugung niederenergetischer, d. h. langsamer Elektronen, *Low Energy Electron Diffraction (LEED)*.

Dabei wird die Oberfläche der Probe mit einem parallel gebündelten und monoenergetischen Elektronenstrahl geringer Stromstärke ($\sim 10^{-6}$ A) und vergleichsweise geringer Energie (< 500 eV) bestrahlt. Ein Teil der Elektronen wird an den Atomen der Probe kohärent und elastisch zurückgestreut, d. h. ohne Energieverlust. Im Materiewellenbild, das es erlaubt, den Elektronen Welleneigenschaften zuzuordnen, interferieren die Elektronenwellen. Eine streng geordnete, periodische Anordnung der Streuzentren, d. h. der Atomordnung, erzwingt dabei analog zur optischen Beugung eine Interferenzbedingung. Diese ist aufgrund der Translationsinvarianz bei einem periodischen Gitter und der Impulserhaltung gleichbedeutend mit der Aussage, dass Elektronen nur bestimmte diskrete Impulse mit dem Gitter austauschen können. Dies gilt jedoch wie die Translationsinvarianz nur für Impulskomponenten parallel zur Oberfläche. Es erlaubt die Darstellung der Beugungsbedingung als Schnittpunkt der Ewald-Kugel mit dem der Oberfläche zugeordneten Stangengitter (**Abb. 2.29** und **Abb. 2.30**). Der Radius der Ewald-Kugel entspricht dabei dem Wellenvektor k_0 der einfallenden Elektronen, der über die de-Broglie-Wellenlänge λ der Elektronen gegeben ist [Berg1992]:

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2m_e \cdot E_{kin}}} \quad (2.37)$$

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.38)$$

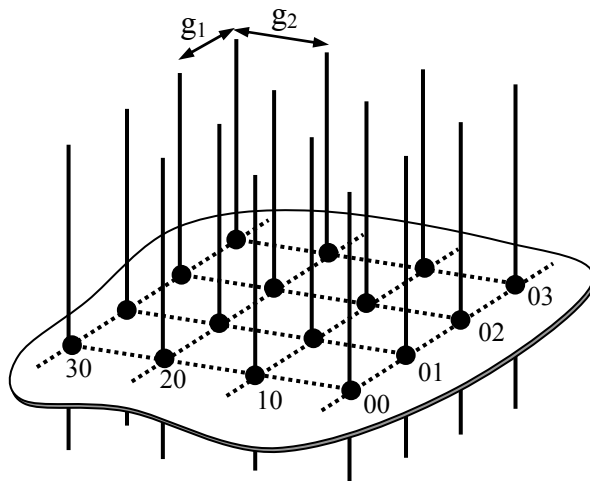


Abb. 2.29: Reziprokes Gitter mit Gittervektoren g_1 , g_2 einer Oberfläche mit zugeordnetem Stangengitter.

Die zugehörige Laue-Bedingung für konstruktive Interferenz lautet:

$$(k_0 - k')G_{\parallel} = 2\pi n \quad (2.39)$$

mit $n \in \mathbb{N}$: Ordnung der Beugung

Das führt dazu, dass nur in den entsprechenden Richtungen Elektronen nachgewiesen werden können, so dass man über die Anordnung der LEED-Reflexe ein Abbild des reziproken Gitters der Oberfläche erhält. Bei steigender Elektronenenergie nimmt durch das Anwachsen der Ewald-Kugel die Anzahl der Reflexe zu, die dann zur Mitte hin, dem 00-Reflex, zusammenlaufen. Als Elektronendetektor dient in der Regel ein halbkugelförmiger Lumineszenzschirm, in dessen Mittelpunkt sich die Probenoberfläche befindet und in dessen Richtung die zurückgestreuten Elektronen nach der Beugung mit einigen Kiloelektronenvolt nachbeschleunigt auftreten. Inelastisch gestreute, d. h. abgebremste Elektronen werden zuvor durch eine Anordnung von Netzen ausgefiltert und gelangen nicht zum Leuchtschirm (Abb. 2.30).

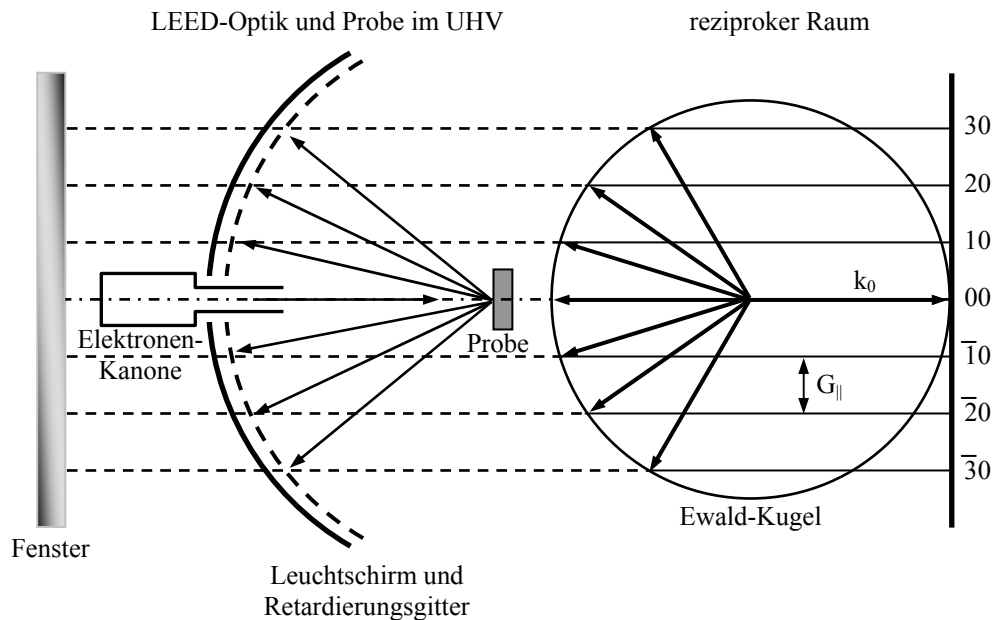


Abb. 2.30: Aufbau und Prinzip der LEED-Untersuchung mittels Konstruktion der Ewald-Kugel.

Aus der Periodizität der Beugungsreflexe auf dem Leuchtschirm kann dann auf die Periodizität der Anordnung der Oberflächenatome geschlossen werden. Zur Erzeugung beobachtbarer Beugungswinkel an atomaren Strukturen muss die Wellenlänge der Elektronenwelle im Bereich der Strukturgröße liegen. Damit ergibt sich bei einer Periodizität von Kristallgittern von etwa 1 \AA über die de-Broglie-Wellenlänge eine kinetische Energie der Elektronen von etwa 150 eV . Deren mittlere freie Weglänge in Materie beträgt jedoch, wie bereits hinsichtlich der Photoelektronenspektroskopie diskutiert, nur wenige Monolagen. Im Gegensatz zur Photoelektronenspektroskopie, bei der die Elektronen im Festkörper freigesetzt werden, müssen die Elektronen zunächst zum Ort ihrer Beugung in den Festkörper eindringen. Dadurch halbiert sich die Informationstiefe gegenüber der bei einer PES-Untersuchung. Die zugehörige Elektronenwelle wird zudem stark gedämpft, was die Interferenzbedingungen senkrecht zur Oberfläche schnell zunichte macht. Daraus folgt die extreme Oberflächenempfindlichkeit der LEED-Untersuchung. Daher muss die LEED-

Untersuchung unter UHV-Bedingungen durchgeführt werden, um die Probe vor störenden Adsorbaten zu schützen und den Energieverlust der Elektronen zwischen Elektronenquelle, Probe und Schirm zu minimieren [Lüth2001].

Trotz der geringen Informationstiefe der Elektronen reicht diese aus, um die Bragg-Beugungsbedingungen (**Gleichung (2.40)** und **Abb. 2.31**) bei einer Vernachlässigung von Vielfachstreuungen zu erfüllen. Dadurch findet sich die Information über die Ordnung senkrecht zur Oberfläche in einer Intensitätsmodulation der Reflexe bei variiertener Anregungsenergie.

Der Aufbau der Gitterbasis hat einen zusätzlichen Einfluss auf die Intensitäten der LEED-Reflexe, der unter Umständen dazu führen kann, das aufgrund der Gitterordnung erlaubte Reflexe abgeschwächt oder sogar ausgelöscht werden können. In Fraunhofer-Beugung, d. h. bei großem Abstand zum Ort der Detektion, lässt sich die vom 0-ten Atom ausgehende Streuwelle als ebene Welle beschreiben (**Gleichung (2.41)**).

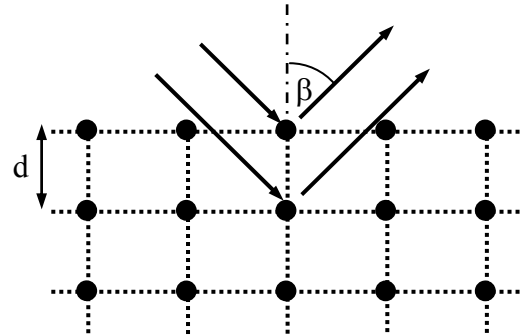
$$\psi_0 = f_0(k_0, k, r) \cdot e^{ik \cdot r} \quad (2.41)$$

mit f_0 : Atomfaktor

Sie ist mit der eines gleichartigen i-ten Atoms, das sich um den Ortsvektor R_i verschoben vom 0-ten Atom befindet, bis auf eine Phasenverschiebung identisch. Mit den Phasenverschiebungen $(k_0 \cdot R_i)$ bzw. $(k \cdot R_i)$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} \psi_i &= \psi_0 \cdot e^{i(k-k_0) \cdot R_i} \\ &= \psi_0 \cdot e^{iK \cdot R_i} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Unterschiedliche Atome führen zu unterschiedlichen Ψ_{0j} , wobei j das j-te Atom der Oberflächen-Einheitszelle beschreibt (**Abb. 2.32**). Bei LEED-Untersuchungen werden Intensitäten gemessen, die Phaseninformation geht dabei verloren, so dass eine Rücktransformation des LEED-Bildes aus dem Fourier-Raum in ein reales Raumgitter nicht mehr möglich ist. Die Gesamtintensität der Welle am Ort des Detektors ermittelt sich dann aus der Quadrierung der Summe über alle Atome.



$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \cos(\beta) \quad (2.40)$$

mit $n \in \mathbb{N}$: Ordnung der Beugung

Abb. 2.31: Die dritte Laue-Bedingung, die sich bei einer Variation der Elektronenenergie in einer Intensitätsmodulation der Reflexe auf dem Leuchtschirm zeigt.

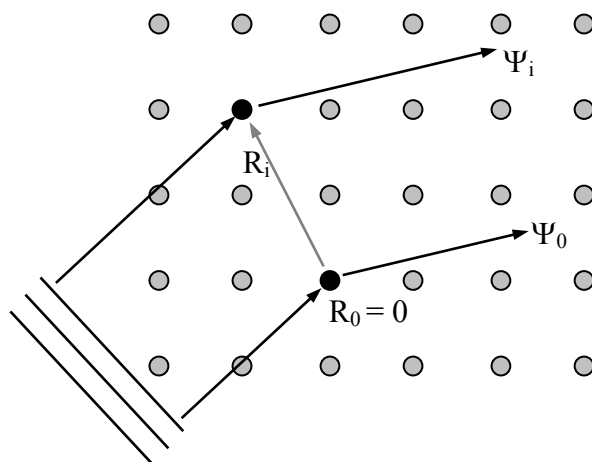


Abb. 2.32: Geometrie zur Berechnung der Elektronenbeugung.

$$\begin{aligned}
I = |\psi|^2 &= \left| \sum_i \psi_i \right|^2 \\
&= \left| \sum_{j=1}^J \psi_{0j} \right|^2 \cdot \left| \sum_{j=1}^N e^{(iK - R_j)} \right|^2 \\
&= |F|^2 \cdot |G|^2
\end{aligned} \tag{2.43}$$

Der Gitterfaktor $|G|^2$ enthält die Information über die Anordnung identischer Einheiten, der sogenannten Basis. Im Falle streng periodischer Anordnung lassen sich die Vektoren R_i durch Linearkombinationen der Einheitsvektoren darstellen. $|F|^2$ wird dagegen durch die Summation über die Basis des Oberflächengitters gebildet und Strukturfaktor genannt. Dadurch schlagen sich in ihm Informationen der Einzelatome, Mehrfachstreuung, inelastische Prozesse und Zusammensetzung der Basis nieder. Insbesondere der schwer zu bestimmende atomare Streufaktor f_0 für Elektronenbeugung geht im Strukturfaktor ein. Der atomare Streufaktor ist elementabhängig und wird in erster Linie durch die Anzahl der Elektronen in vollständig gefüllten Zuständen bestimmt, da die elastische Elektronenstreuung im Gegensatz zur Röntgenbeugung kaum an Valenzelektronen erfolgt. Der Gitterfaktor bestimmt im Wesentlichen die Lage der LEED-Reflexe, während der Strukturfaktor deren Intensitäten beeinflusst [Wood1986].

Aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit lassen sich im LEED-Bild unter Umständen neben der grundsätzlichen Ordnung der oberen Monolagen eines Festkörpers auch zusätzliche Reflexe und Strukturen beobachten. Die beobachtbaren Phänomene bei LEED-Untersuchungen und deren Auswertung sowie Interpretation sind vielschichtig und komplex. Im Folgenden sollen nur einige der im Rahmen der Kristallzüchtung häufig auftretenden Nebenstrukturen und deren Bedeutung skizziert werden. Für weiterführende Details sei an dieser Stelle auf die Fachliteratur verwiesen, z. B. [Lüth2001], [Wood1986], [Henz1994].

Das Auftreten schwächerer Nebenreflexe zwischen den intensiven Hauptreflexen, einer sogenannten Überstruktur, kann auf eine Oberflächenrekonstruktion oder Adsorbate hindeuten. Oberflächenrekonstruktionen können zum Beispiel auftreten, wenn die offenen Bindungen der Oberfläche, *Dangling Bonds*, Bindungen untereinander eingehen, die energetisch günstiger sind als der freie Zustand, und dabei neue regelmäßige Strukturen an der Oberfläche schaffen.

Andere Strukturen können Aufschluss über die Morphologie der Oberfläche geben. Weist die Oberfläche Stufen von atomarer Höhe auf, so zeigen sich neben den Hauptreflexen zusätzliche Reflexe, die durch ihren Verlauf die Richtung der Stufung anzeigen. Sind die Stufen dabei von regelmäßiger Breite, handelt es sich um diskrete, äquidistante Reflexe im LEED-Bild, aus denen sich die Terrassenbreite ermitteln lässt. Variiert die Stufenbreite jedoch unregelmäßig, so verschmieren die Reflexe zu streifenartigen Strukturen in Richtung der Stufung [Henz1994].

Facettierte Oberflächen weisen makroskopische Abweichungen von einer glatten Probenoberfläche auf, die jedoch ihrerseits durch glatte Seitenflächen charakterisiert sind. Dies führt im LEED-Bild zu Nebenreflexen, die mit steigender Elektronenenergie entgegen den Hauptreflexen von innen nach außen wandern. Durch eine Bestimmung der Elektronenenergien, bei denen Haupt- und Facettenreflexe einander überlagern, lässt sich der Winkel der Facetten- zur Probengrundfläche bestimmen (**Abb. 2.33**).

Dabei werden aus dem LEED-Bild für verschiedene Elektronenenergien die Positionen der Haupt- und Facettenreflexe aufgenommen. Durch Extrapolation lassen sich die Elektronenenergien bestimmen, bei denen einerseits die Facettenreflexe mit dem 00-Reflex

zusammenfallen (E_0) und andererseits nach einer Erhöhung der Elektronenergie die Hauptreflexe erster Ordnung überlagern (E_x). Aus der in **Abbildung 2.33** dargestellten trigonometrischen Betrachtung ergibt sich dann für den Winkel α zwischen Probengrundfläche und Facettenfläche die Gleichung (2.44) – (2.46):

$$\tan \alpha = \frac{g}{L} \quad (2.44)$$

$$\text{mit } L = 2 \cdot (R_2 - R_1) \quad (2.45)$$

$$R_2 = \sqrt{\frac{h^2}{2m_e \cdot E_x}} \quad (2.46)$$

$$R_1 = \sqrt{\frac{h^2}{2m_e \cdot E_0}}$$

g : reziproker Gittervektor

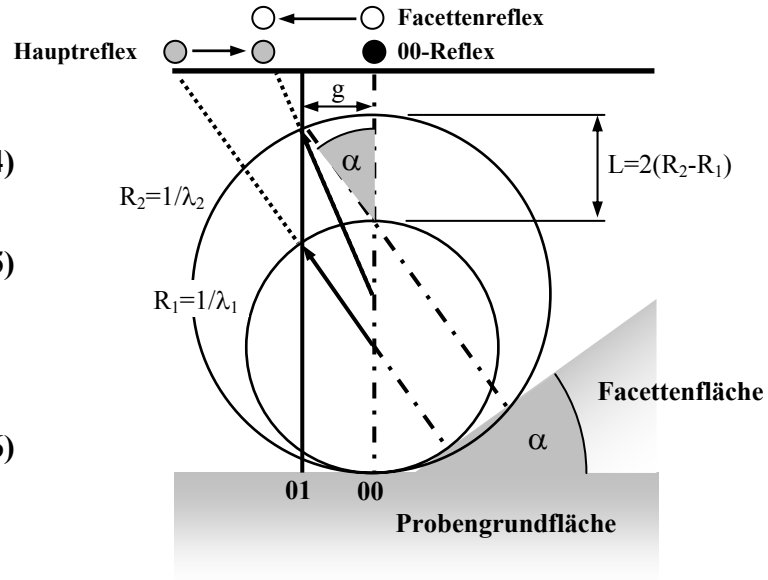


Abb. 2.33: Konstruktion der Ewald-Kugeln für den Fall der Facettenreflexe über dem 00-Reflex und der Überlagerung von Haupt- und Facettenreflex.

3

Experimentelles

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene CuInS_2 -Proben präpariert, charakterisiert und hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur mittels ARUPS untersucht. Im folgenden Abschnitt werden die dabei angewendeten prozesstechnischen Verfahren sowie der apparative Aufbau beschrieben.

Eingangs wird das „Integrierte System“, an dem die Präparation und Charakterisierung der CuInS_2 -Filme erfolgte, vorgestellt.

Im zweiten Kapitel werden die unterschiedlichen nasschemischen Präparationsprotokolle der verwendeten Substrate beschrieben sowie die Prozessführung der darauf abgeschiedenen CuInS_2 -Filme. Zusätzlich wird die Präparation einer Spaltfläche beschrieben.

Abschließend werden verschiedene Aspekte hinsichtlich der Kalibrierung, Justage und Durchführung der ARUPS sowie der Aufbereitung der Messdaten und der von Eyert berechneten Bandstrukturen erläutert.

3.1 Integriertes System

Die Präparation und Charakterisierung der epitaktischen CuInS_2 -Filme erfolgte am „Integrierten System“ des HMI bei BESSY II. Dabei handelt es sich um ein UHV-System, in dem verschiedenste Präparationsmethoden mit Anlagen zur Photoelektronenspektroskopie und Beugung niederenergetischer Elektronen sowie einem Rastertunnelmikroskop kombiniert sind. Über ein System aus Schleusen und Transferstangen bzw. -schienen, wird so eine *in situ* Oberflächenanalytik ermöglicht, ohne das Ultrahochvakuum von 10^{-10} mbar zu verlassen. Der schematische Aufbau des „Integrierten Systems“ ist in **Abbildung 3.1** gezeigt.

Zur Probenpräparation stand eine GSMBE-Anlage zur Verfügung, während für die Charakterisierung der Proben LEED und eine XPS/UPS-Anlage mit nicht-monochromatisierter Mg-Röntgenröhre zum Einsatz kamen. Für die Untersuchung der Spaltfläche wurde wegen der geringen Oberflächengröße auf die monochromatisierte XPS-Anlage mit Al-Röntgenquelle zurückgegriffen.

Zusätzlich wurden mittels einer Transportbox ausgewählte Proben vom „Integrierten System“ zur ARUPS-Anlage an den Synchrotronring von BESSY II gebracht. Eine akkubetriebene Ionen-Getter-Pumpe sicherte die Ultra-Hochvakuumbedingungen während des Transportes.

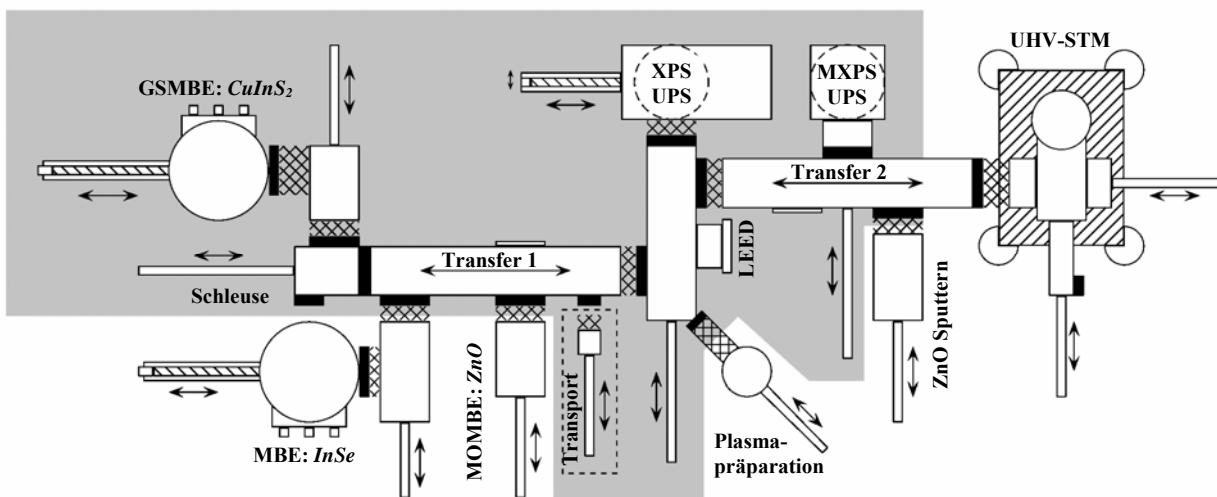


Abb. 3.1: Überblick über das Integrierte System. Grau unterlegt ist der verwendete Arbeitsbereich.

3.1.1 GSMBE-Kammer mit TBDS

Die CuInS_2 -Filme wurden auf verschiedenen Substraten in einem GSMBE-Verfahren (**Kapitel 2.3.3**) abgeschieden. Zu diesem Zweck wurde eine Standard- MBE-Kammer modifiziert, indem die vormalige Schwefelquelle (Knudsen-Typ) durch einen Glascontainer ausgetauscht wurde, der über ein Dosierventil mit der Kammer verbunden war (**Abbildung 3.2**).

Als organischer Schwefelprecursor wurde Di-Tert-Butyldisulfid (TBDS) (**Kapitel 2.3.4**) verwendet. Der TBDS-gefüllte Container wurde, vor Sonneneinstrahlung geschützt, auf Zimmertemperatur (ca. 25 - 30 °C) gehalten, bei der TBDS in flüssiger Phase vorliegt und einen Dampfdruck von ca. 1 mbar besitzt (**Abb. 2.14**). Das TBDS wird mittels einer Kanüle

bis dicht vor das Substrat geführt, ohne den Fluss der Molekularstrahlquellen zu behindern. Durch das Dosierventil ist der Einlass von TBDS über den Hintergrunddruck kontrollierbar. Dabei wurde der Hintergrunddruck stets kleiner als 10^{-3} mbar gehalten, um mögliche Schäden an den Filamentheizungen der Molekularstrahlquellen zu vermeiden.

Bei der Kupfer-Quelle handelte es sich um eine Dual-Filament Effusionszelle, deren *Hot-Lip*-Filament unabhängig von der Kupferquellentemperatur den Quellenrand auf konstante 1250 °C heizte, um ein Abscheiden an dieser Stelle zu verhindern. Als Indium-Quelle diente eine Single-Filament Effusionszelle. Während das Dosierventil der TBDS-Quelle per Hand geöffnet und reguliert wurde, konnten Kupfer- und Indium-Quelle mittels pneumatischer Shutter gleichzeitig geöffnet und geschlossen werden. Das Protokoll während eines Wachstumsprozesses wird in **Kapitel 3.2.2.1** beschrieben.

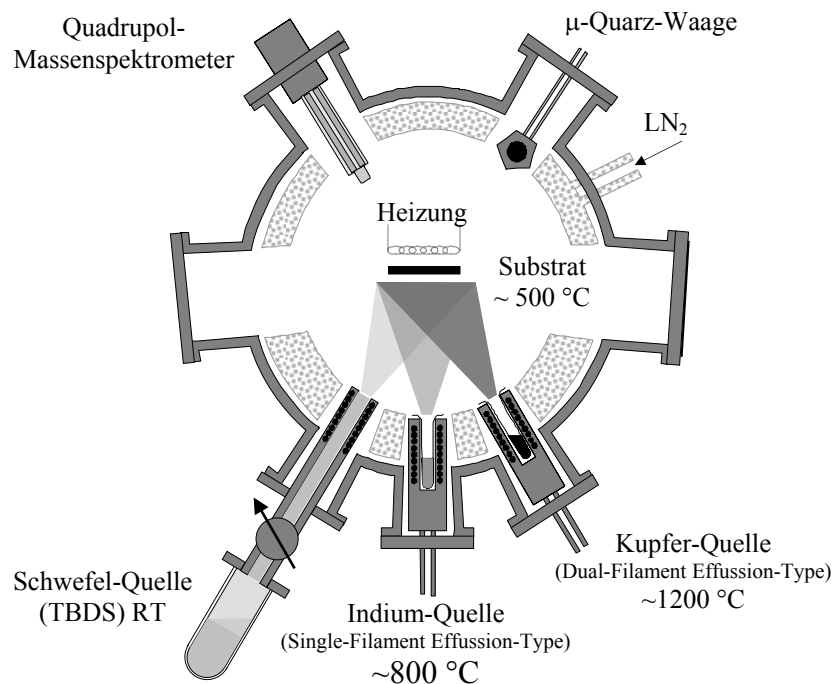


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau der GSMBE-Kammer mit TBDS-Container.

3.2 Probenpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von CuInS_2 -Filmen mittels der beschriebenen GSMBE-Methode (**Kapitel 2.3.3**) unter Verwendung von TBDS hergestellt. Dabei wurden unterschiedliche Substrate verwendet und die Wachstumsparameter, bestehend aus Temperatur der Kupfer- bzw. Indium-Quelle T_{Cu} bzw. T_{In} , Substrattemperatur T_{Substrat} sowie der durch den Einlaß des TBDS bestimmte Hintergrunddruck P_{TBDS} , variiert. Um jedoch möglichst reproduzierbare Versuchsbedingungen zu garantieren, wurden im Hinblick auf die nasschemische Substratpräparation sowie den Abscheidungsprozess allgemeine Protokolle des Ablaufs eingehalten, die im Folgenden erläutert werden sollen.

3.2.1 Nasschemische Präparation der Substrate

Wie in **Kapitel 2.3** dargelegt, ist eine saubere, wohlgeordnete Substratoberfläche für eine erfolgreiche, epitaktische Abscheidung zwingend erforderlich. Aus diesem Grund müssen die Substrate vor der Abscheidung von Adsorbaten gereinigt werden. Zum diesem Zweck wurden die Substrate *ex situ* einer nasschemischen Reinigung unterzogen, die durch verschiedene Ätzprozesse unter Erhaltung der Kristallgitterordnung eine atomar glatte Oberfläche erzeugte.

Während der Zeit, die benötigt wird, die Substrate in das Ultrahochvakuum einzubringen, gilt es die gereinigten Substratoberflächen vor Adsorbaten zu schützen und Oberflächenrekonstruktionen zu verhindern. Dazu werden in einem weiteren nasschemischen Prozess die freien Bindungen der Oberfläche, *dangling bonds*, abgesättigt. Die so terminierten bzw. passivierten Oberflächen sind mindestens für die Dauer des Transports stabil. Die angewendeten Behandlungen unterscheiden sich für die verwendeten Substratmaterialien und -orientierungen und werden nachfolgend aufgeführt.

Die verwendeten Chemikalien der Firma Merck waren dabei von hochreiner Qualität (selectipur® und pro analysis). Das deionisierte Reinstwasser wurde zusätzlich mit Stickstoff gespült. Die Handhabung der einzelnen Substrate erfolgte in einer Teflonhalterung, die eine gleichzeitige Präparation von bis zu vier Proben ermöglicht. Mit Ausnahme des letzten Schrittes erfolgte jeweils ein kurzes Spülen mit Reinstwasser. Die Substrate wurden nach dem letzten Schritt mit reinem Stickstoff trocken geblasen, zügig auf einen Probenträger montiert und in Stickstoffatmosphäre an das „Integrierte System“ gebracht und eingeschleust.

3.2.1.1 Silizium (111)

Das (111)-orientierte Silizium lag als Wafer vor und war n-dotiert. Aus dem Wafer wurden Proben präpariert, die Abmessungen von $9 \times 10 \text{ mm}^2$ bei einer Dicke von $500 \mu\text{m}$ besaßen. Die Präparation (**Tabelle 3.1**) erzeugt nach einer Säuberung eine Wasserstoff-Terminierung der Oberfläche [Ange1996].

Tab. 3.1: Protokoll der nasschemischen Präparation der Si (111)-Substrate [Ange1996].

	Funktion	Chemikalie	Dauer	Bedingung
1	Vorreinigung	Ethanol	10 min	Ultraschallbad 40 °C
2	Entfernung organischer Rest	$\text{H}_2\text{SO}_4(96\%):\text{H}_2\text{O}_2(30\%)$	6,5 min	sprudelnd 60 °C
3	Entfernung des natürlichen Oxids, Wasserstoff-Terminierung	BHF $\text{NH}_4\text{F}(40\%):\text{HF}(30\%)$ [7:1]	10 min	Bad RT
4	Erzeugung einer Oxid-Schicht	$\text{H}_2\text{SO}_4(96\%):\text{H}_2\text{O}_2(30\%)$	6,5 min	sprudelnd 60 °C
5	Entfernung der Oxid-Schicht, Wasserstoff-Terminierung	$\text{NH}_4\text{F}(40\%)$	10 min	Bad RT

3.2.1.2 Galliumarsenid (100)

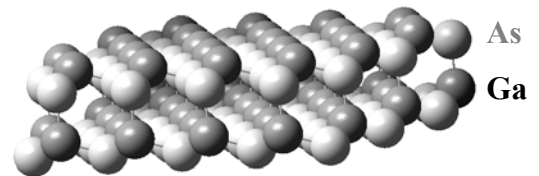
Die $9 \times 11 \text{ mm}^2$ großen Plättchen wurden unmittelbar vor der Präparation aus dem beidseitig polierten Wafer gebrochen. Die Präparation (**Tabelle 3.2**) erzeugt nach einer Säuberung eine schwefel-passivierte Oberfläche [Butc1996].

Tab. 3.2: Protokoll der nasschemischen Präparation der GaAs (100)-Substrate [Butc1996].

	Funktion	Chemikalie	Dauer	Bedingung
1	Vorreinigung	Ethanol	10 min	Ultraschallbad 40 °C
2	Entfernung des natürlichen Oxids, Glättung	$\text{NH}_4\text{OH}(20\%):\text{H}_2\text{O}_2(30\%):\text{H}_2\text{O}$ [1:1:5]	3 min	Bad RT
3	Schwefel-Passivierung	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	30 min	Bad 60 °C

3.2.1.3 Galliumarsenid (111)

Im Gegensatz zum Substratmaterial Silizium existieren für GaAs zwei (111)-Oberflächen mit unterschiedlicher Terminierung. Die Ga-Seite wird dabei mit A bezeichnet, wohingegen die As-Seite mit B bezeichnet wird (**Abb. 3.3**). Die beiden Oberflächenterminierungen wurden entsprechend einer von Ueno und Mitarbeitern vorgestellten Methode [Ueno1990] auf unterschiedliche Weise nass-chemisch präpariert.

**Abb. 3.3:** Doppellage Galliumarsenid deren Oberseite (111)A, **Ga**-terminiert, und Unterseite (111)B, **As**-terminiert, ist.

Die einseitig polierten Wafer wurden von der Firma Freiberger bezogen, die diese bereits wunschgemäß in Plättchen der vorgegebenen Größe 9 x 11 mm geschnitten hatte. Die Wafer werden aus diesem Grunde mit der unpolierten Seite auf einer Plastikfolie geheftet geliefert, während die polierte Seite von einer dünnen Schutzfolie aus einem speziellen Kunststoff bedeckt ist, der sich in einem Aceton-Bad rückstandslos auflöst, was den ersten Schritt der nasschemischen Präparation notwendig macht (**Tabelle 3.3**).

Tab. 3.3: Protokoll der nass-chemischen Präparation der GaAs (111)A-Substrate [Ueno1990].

	Funktion	Chemikalie	Dauer	Bedingung
1	Auflösung der Kunststofffolie	Aceton	10 min	Ultraschallbad 40 °C
2	Vorreinigung	Ethanol	10 min	Ultraschallbad 40 °C
3	Bildung von Gallium-Chlor-Komplexen und deren Entfernung	$\text{H}_2\text{SO}_4(96\%):\text{HCl}(50%):\text{H}_2\text{O}$ [2:2:5]	20 min	Bad 50 °C
5	Schwefel-Passivierung	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	30 min	Bad 60 °C

Tab. 3.4: Protokoll der nass-chemischen Präparation der GaAs (111)B-Substrate [Ueno1990].

	Funktion	Chemikalie	Dauer	Bedingung
1	Auflösung der Kunststofffolie	Aceton	10 min	Ultraschallbad 40 °C
2	Vorreinigung	Ethanol	10 min	Ultraschallbad 40 °C
3	Bildung von Arsen-Sauerstoff-Komplexen und deren Entfernung	$\text{H}_2\text{SO}_4(96\%):\text{H}_2\text{O}_2(30%):\text{H}_2\text{O}$ [5:1:1]	1 min	Bad 60 °C
4	Weiterführung des dritten Schrittes, Glättung durch sanftes Ätzen	$\text{H}_2\text{SO}_4(96\%):\text{H}_2\text{O}_2(30%):\text{H}_2\text{O}$ [5:1:40]	20 sek	Bad RT
5	Schwefel-Passivierung	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	30 min	Bad 60 °C

3.2.2 Präparation der CuInS₂-Proben

Der weitaus grösste Teil der CuInS₂-Proben, die im Rahmen der Arbeit untersucht wurden, wurde in einem GSMBE-Verfahren mittels eines organischen Schwefel-Precursor (TBDS) hergestellt. Dabei wurden Schichten mit variierenden Wachstumsparametern auf Galliumarsenid- und Silizium-Substraten unterschiedlicher Orientierung abgeschieden. Aus diesen präparierten CuInS₂-Filmen wurden dann Proben ausgewählt, die für eine Untersuchung der Bandstruktur geeignet waren. Neben den epitaktischen Schichten wurden zusätzlich Spaltflächen aus einem Einkristall präpariert.

Die dabei verwendeten Präparationsmethoden, insbesondere das Protokoll des Abscheidungsprozesses, werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.2.2.1 Abscheidung der CuInS₂-Filme

Nachdem das Substrat entsprechend seines Materials und Orientierung, wie im vorangegangenen **Kapitel 3.2.1** beschrieben, nasschemisch präpariert wurde, wurde es zügig an das „Integrierte System“ gebracht und eingeschleust.

Die Silizium-Substrate standen unmittelbar nach dem Einschleusen für den Abscheidungsprozeß zur Verfügung. Die Galliumarsenid-Substrate verlangten aufgrund der mehrere Monolagen dicken Schwefelschicht einen zusätzlichen Heizschritt, bevor sie bei einer LEED-Untersuchung eine wohlgeordnete Oberfläche zeigten (**Kapitel 4.2.1**, **Kapitel 4.2.2** und **Kapitel 4.2.3**).

Dabei wurde die Heiztemperatur innerhalb von 30 min langsam angefahren. Nach Abschluss des Heizprozesses wurde das Substrat in nicht weniger als ebenfalls 30 min unter 100 °C abkühlt. Erst dann wurde das Substrat von der Probenträgerheizung entfernt, um Risse und Sprünge infolge rapiden Abkühlens zu vermeiden. Die Dauer des Heizens variierte mit der Orientierung der Galliumarsenid-Substrate und ist **Tabelle 3.5** zu entnehmen.

Tab. 3.5: Heiztemperatur und -dauer der GaAs-Substrate.

Substrat	Temperatur	Dauer
GaAs (100)	550 °C	10 min
GaAs (111)A		30 min
GaAs (111)B		60 min

Zur Abscheidung wurde das Substrat in die GSMBE-Kammer eingeschleust, deren Kupfer- und Indium-Quellen bereits auf die gewünschte Temperatur gebracht worden waren. Das eingeschleuste Substrat wurde innerhalb von 30 min auf die Wachstumstemperatur T_{Substrat} geheizt. Anschließend wurde zunächst das Dosierventil des TBDS-Zuflusses geöffnet, bis sich ein Hintergrunddruck von $9 \cdot 10^{-4}$ mbar eingestellt hatte. Nachdem sich durch apparativ bedingte Aufheizung die Temperatur der TBDS-Zuleitung bei etwa 115 °C stabilisiert hatte (nach ca. 5-10 min), wurden Kupfer- und Indiumquelle über pneumatische Shutter gleichzeitig geöffnet. Bei Beendigung der Abscheidung wurden die Kupfer- und Indiumquelle über die Shutter ebenfalls gleichzeitig und das Dosierventil des TBDS unmittelbar darauf geschlossen. Danach erfolgte die Abkühlung der Probe innerhalb von 25 min auf unter 100 °C. Während dieser Zeit blieb die Probe in der TBDS-Atmosphäre, die nur langsam abgepumpt werden konnte. Im Druckbereich von 10^{-6} mbar (nach ca. 15 min) konnte die Probe zunächst in die sich an die GSMBE-Kammer anschließende Vorkammer ausgeschleust werden, um anschliessend *in situ* durch PES- und LEED-Untersuchungen charakterisiert zu werden.

3.2.2.2 Präparation der CuInS₂-Spaltfläche

Zur Präparation einer Spaltfläche standen mehrere Splitter eines aus einer Schmelze gezogenen CuInS₂-Präparates zur Verfügung. Die Splitter besaßen ein Volumen von einigen Kubikzentimetern. Derartige Kristalle sind üblicherweise nicht einkristallin, können aber Domänen einkristalliner Qualität aufweisen. Wird die Spaltung auf geeignete Weise an solch einer Domäne angesetzt, so können sich entlang der Vorzugsspaltrichtungen glatte Oberflächen von einkristalliner Qualität präparieren lassen.

Die Präparation erfolgte, indem aus einem größeren Kristallblock von einigen Zentimetern, Splitter abgebrochen wurden. Splitter mit einer minimalen Dicke von einigen Millimetern und einer besonders spiegelnden, geraden Fläche wurden für die weitere Präparation ausgewählt. Diese Splitter wurden mittels eines Tropfen Silberepoxitklebers auf einem speziellen Probenträger befestigt. Dabei handelt es sich um einen Standardprobenträger aus Tantal der Firma Omicron, auf den eine kleine Schraube von 5 mm Höhe dergestalt geklebt wurde, dass der Schraubenkopf die Basis für ein podestartige Auflage bildete. Auf diese konnte dann der ausgewählte CuInS₂-Splitter aufgeklebt werden. Anschließend wurde auf dem Kristall selbst eine L-förmige Lasche aus V4A-Blech ebenfalls mittels Silberepoxit geklebt (**Abb. 3.4**).

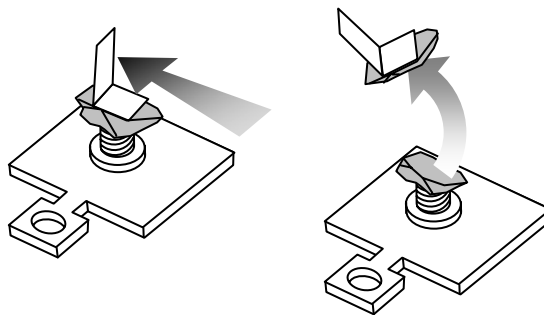


Abb. 3.4: Probenträgerkonfiguration zur Präparation einer Spaltfläche im UHV mit aufgeklebtem Kristall vor und nach der Spaltung.

Nach Aushärtung in einem Ofen wurde eine derartig präparierte Auswahl an Proben in das UHV-System zur winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie eingeschleust. Dort wurden die Proben in einem Schlitten gehalten, während meiner Transferstange gegen die Metalllasche Druck ausgeübt wurde. Schon bei leichtem Druck bricht der Kristall, wobei ein Teil mit der Lasche auf den Boden der Präparationskammer fällt und eine reine Spaltfläche zur Untersuchung zur Verfügung steht (**Abb 3.4**).

Bei einer präparierten Fläche, die sowohl ausreichend groß und glatt war und ein hinreichend gutes LEED-Bild zeigte, wurden weiterführende Bandstrukturmessungen mittels ARUPS durchgeführt (**Kapitel 5.2**).

3.3 Bandstrukturmessung mittels ARUPS

Die Messung der Bandstrukturen erfolgte am Synchrotron von BESSY II, wodurch aus dem intensitätsstarken, kontinuierlichen Spektrum des Synchrotronlichtes Anregungsenergien im UV-Bereich ausgewählt werden konnten. Das Strahlrohr stellt dabei Licht zur Verfügung, dessen Polarisationsrichtung horizontal, d. h. parallel zum Boden, fest vorgegeben ist (Abb. 3.5). Eine Änderung der Polarisationsrichtung bezüglich der Kristallgeometrie kann also nur durch Drehen der Probe erreicht werden.

Die gewünschte Lichtenergie wird mit Hilfe eines Toroidgitter-Monochromators ausgekoppelt. Der Monochromator des Messplatzes erlaubt die Nutzung zweier unterschiedlicher Gitter, die mit 250 L/mm für 9 - 30 eV (A) und mit 950 L/mm für 20 -120 eV (B) für unterschiedliche Anregungsenergiebereiche ausgelegt sind.

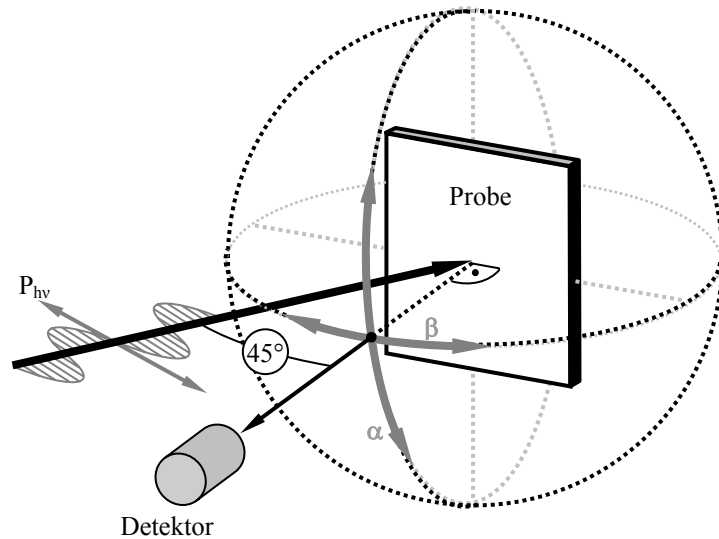


Abb. 3.5: Geometrische Verhältnisse an der ARUPS-Anlage mit Polarisationsrichtung P_{hv} sowie Detektorfreiheitsgraden in azimuthaler (β) und polarer (α) Richtung.

3.3.1 Auswahl des Anregungsenergiebereichs

Die Bandstrukturen von Interesse liegen im Bindungsenergiebereich von 0 - 10 eV und werden für CuInS_2 im Wesentlichen von Kupfer und Schwefel bestimmt (Abb. 2.9). Betrachtet man die Wirkungsquerschnitte der an den Bindungen beteiligten Zustände Cu 3d, S 3p und In 4d bei verschiedenen Anregungsenergien (Abb. 3.6), so erkennt man, dass Kupfer und Schwefel im Bereich von 20 eV einen nahezu identischen Wirkungsquerschnitt aufweisen [Yeh1985]. Dieser Energiebereich wird nur durch das Gitter A (9 -30 eV) abdeckt. Daher wurde für die Bandstrukturmessung Gitter A gewählt.

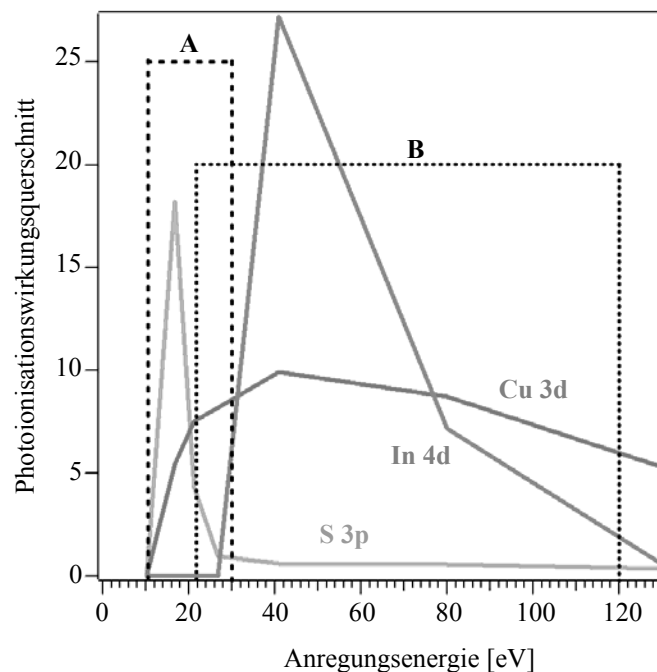


Abb. 3.6: Wirkungsquerschnitte der im Valenzband von CuInS_2 beteiligten Zustände von Kupfer, Indium und Schwefel, sowie der Spektralbereich der Monochromatorgitter A und B [Yeh1985].

3.3.2 Kalibrierung der Energieskala

Für die spätere Aufbereitung der Daten ist die Energieachse über die Fermikante einer metallischen Probe zu kalibrieren. Bei dieser den Messungen vorangehenden Charakterisierung der Offsets und Gains der Energieachse wird für verschiedene Anregungsenergien über den gesamten Energiebereich des Monochromators die Fermikante einer gesputterten Goldprobe aufgenommen. Der Vergleich der aufgenommenen Fermikantenposition mit der physikalisch festgelegten Null (Abb. 3.7) erlaubt einen linearen Fit der Abweichungen (Abb. 3.8), der bei der späteren Bearbeitung der Daten eine Bestimmung des Korrekturterms ermöglicht (Abb. 3.9).

Die bestimmten Korrekturwerte lagen in Größenordnung von 500 meV für den Offset mit einem anregungsenergieabhängigen Gain-Anteil von 0,01 eV pro 1 eV Anregungsenergie. Unter Berücksichtigung dieses Korrekturterms wurden die an den CuInS_2 -Proben aufgenommenen Spektren von der kinetischen Energieskala in die Bindungsenergieskala überführt.

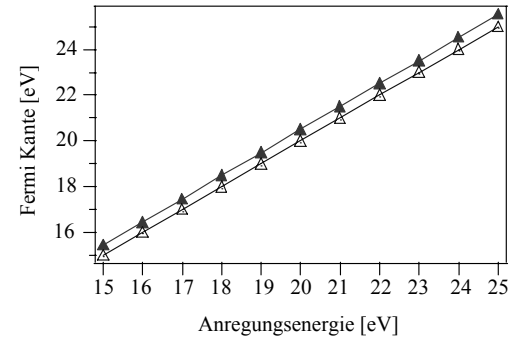


Abb. 3.7: gemessene Position (▲) und Soll-Position (△) der Fermikante auf der kinetischen Energieachse in Abhängigkeit der Anregungsenergie.

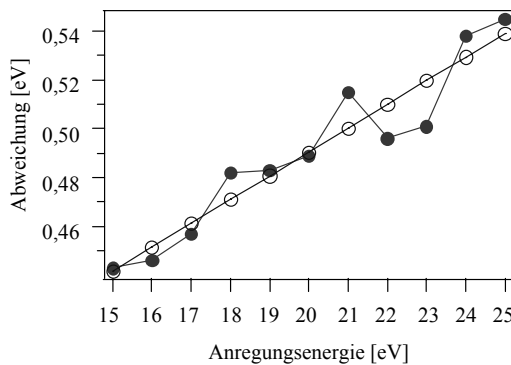


Abb. 3.8: Abweichung der gemessenen Fermikante vom Sollwert (●) und linearer Fit (○) in Abhängigkeit der Anregungsenergie.

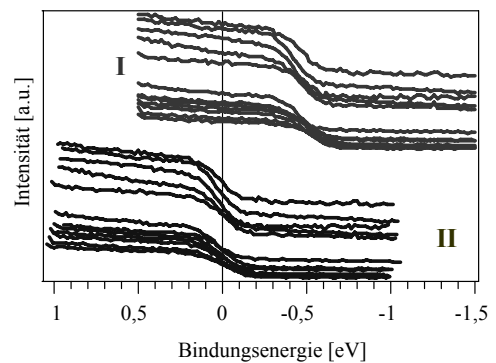


Abb. 3.9: Vergleich der gemessenen Fermikanten vor (I) und nach der Korrektur (II).

3.3.3 Orientierung der (001)- und (112)-Oberfläche

Im Rahmen dieser Arbeit wurden CuInS_2 -Schichten unterschiedlich orientierter Oberflächen präpariert. Die Oberflächen werden eindeutig durch die Angabe der Oberflächennormalen in Form der Miller'schen Indizes gekennzeichnet. Die präparierten Oberflächen tragen die Bezeichnungen (001) bzw. (112) und lassen sich, wie **Abbildung 3.10** dargestellt, als Schnitte durch die Einheitszelle interpretieren.

Die in **Kapitel 2.4.4** beschriebene Untersuchungsmethode der ARUPS setzt eine ϕ -Orientierung der Probe voraus (**Abb. 2.27**), die über das bildgebende Verfahren der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) erfolgt. Wie in **Kapitel 2.5** beschrieben, liefert dieses ein Abbild des reziproken Gitters der Oberfläche. Für die Auswertungen der Bandstrukturmessungen mittels ARUPS ist eine eindeutige Zuordnung der Messrichtung bezüglich der Brillouin-Zone über das LEED-Bild notwendig. Daher werden im Folgenden die präparierten Oberflächen hinsichtlich der Orientierung der Brillouin-Zone, ihrer reziproken Oberflächengitter und zu erwartenden LEED-Bilder betrachtet.

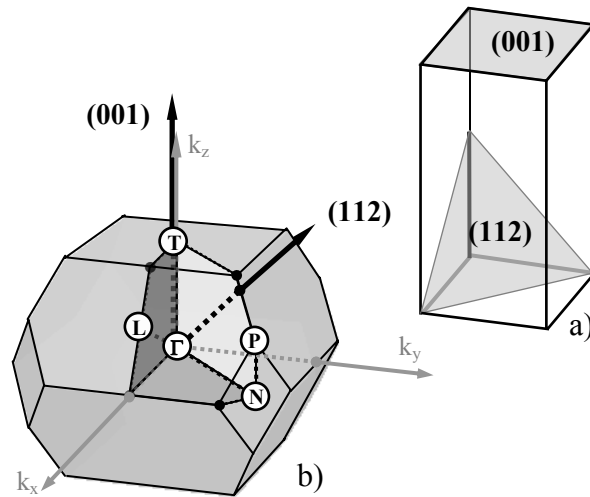


Abb. 3.10: Lage der präparierten Oberflächen (001) und (112) hinsichtlich der Einheitszelle des Ortsraumes (a) und der Brillouin-Zone des Impulsraumes (b).

(001)-Oberfläche

Die (001)-orientierte Oberfläche entspricht einer Aufsicht auf die tetragonale Einheitszelle des Chalkopyrits.

Abbildung 3.11 zeigt eine Oberfläche von vier Chalkopyrit-Einheitszellen aus der (001)-Aufsicht und Seitenansicht. Die Seitenansicht zeigt, dass Anionen- und Kationengitter lagenweise alternieren. Die primitiven Gittervektoren der (001)-Chalkopyrit-Oberfläche ergeben sich aus der Kationenordnung (C). Die Gittervektoren der dem Chalkopyrit verwandten Zinkblendestruktur finden sich im der Anionengitter (ZB).

Aus diesen lassen sich die entsprechenden reziproken Gitter für Chalkopyrit und die Zinkblende konstruieren (**Abb. 3.12**). Beide Gitter besitzen eine vierzählige Symmetrie, wobei jedoch das Zinkblende-Gitter zu dem des Chalkopyrits um 45° gedreht und $(2)^{1/2}$ größer ist. Man erkennt, dass dadurch das Zinkblende-Gitter eine Teilmenge des Chalkopyrit-Gitters ist. Jeder reziproke Gitterpunkt des Zinkblende-Gitters ist auch reziproker Gitterpunkt des Chalkopyrit-Gitters. Dies gilt jedoch umgekehrt nur für jeden zweiten reziproken Gitterpunkt des Chalkopyrit-Gitters.

Sowohl bei vorangegangenen Arbeiten [Hahn1998], [Calv2002], [Hung1999] als auch im Verlauf der vorliegenden Arbeit, zeigte sich im Experiment, dass das LEED-Bild an (001)-orientierten Chalkopyrit-Schichten eine vierzählige Symmetrie aufwies, die jedoch in den Abmessungen den Reflexzentren des Zinkblende-Gitters zuzuordnen ist (**Abb. 3.13**).

Eine analoge Beobachtung wurde auch bei LEED-Untersuchungen der $\text{CuInS}_2(112)$ -Oberfläche gemacht.

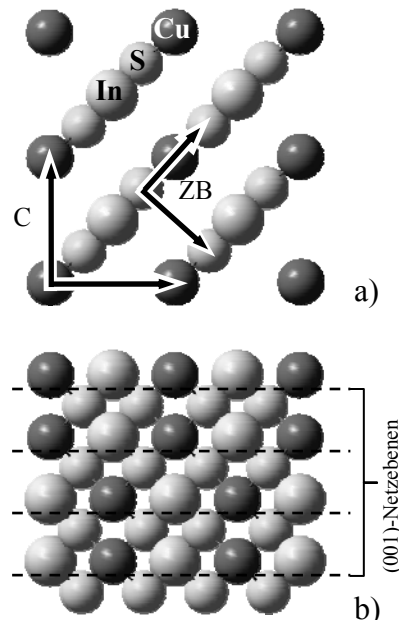


Abb. 3.11: Aufsicht (a) und Seitenansicht (b) der (001) Ebene mit realen Gittervektoren des Anionen- und Kationengitters, die der Zinkblende (ZB) bzw. Chalkopyrit (C)-Struktur zuzuordnen sind.

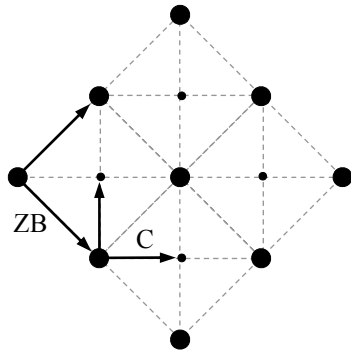


Abb. 3.12: Reziprokes Gitter der (001) Ebene mit den reziproken Gittervektoren des Anionen- (●) und Kationengitters (•), die der Zinkblende bzw. Chalkopyrit-Struktur zuzuordnen sind.

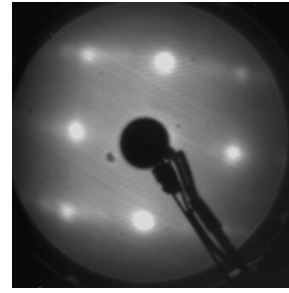


Abb. 3.13: LEED-Abbild des reziproken Oberflächengitters einer CuInS_2 (001)-Probe.

(112)-Oberfläche

Die (112)-Oberfläche entspricht einem Schnitt entlang der Raumdiagonalen der tetragonalen Einheitszelle.

Abbildung 3.15 zeigt eine Seitenansicht der (112)-Chalkopyrit-Oberfläche. Wie daraus zu erkennen ist, weist die (112)-Oberfläche ebenso wie die (001)-Oberfläche eine wechselnde Lageabfolge von Anionen und Kationen auf. Während jedoch bei der (001)-Oberfläche die Abfolge nahezu äquidistant ist, bilden bei der (112)-Oberfläche Kationen und Anionen deutlich erkennbare Doppellagen, deren interner Abstand zwischen Kationen- und Anionenebene unterhalb von 1 \AA liegt, während der Abstand zwischen den Kationen einer Doppellage zur den Anionen der nächsten Doppellage mehr als 2 \AA aufweist. Dieser große Abstand mit den vereinzelt diesen überbrückenden Bindungen zeichnet nicht zuletzt die (112)-Oberfläche als Hauptspaltfläche von Chalkopyrit aus [Henn1987].

Abbildung 3.16 zeigt einen Schnitt entlang der Raumdiagonalen einer tetragonalen Zelle, die von $2 \times 2 \times 2$ Einheitszellen gebildet wird, in (112)-Aufsicht.

Die Kationengitterordnung wird durch eine AB-Abfolge und eine zu dieser Richtung um 60° gedrehten AABB-Abfolge der unterschiedlichen Kationenelemente charakterisiert. Sie bestimmt die Gittervektoren der (112)-Oberfläche des Chalkopyrits (C), während aus der Anionengitterordnung sich die Gittervektoren der verwandten Zinkblendestruktur (ZB) bestimmen lassen.

Die Konstruktion der zugehörigen reziproken Gitter zeigt, dass das reziproke Gitter der (112)-Chalkopyrit-Oberfläche eine zweizählige Sym-

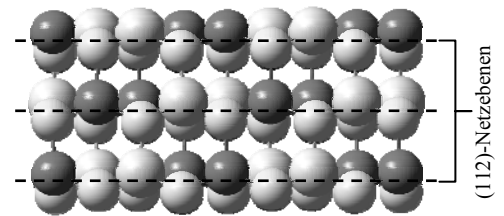


Abb. 3.15: Seitenansicht der (112) Ebene.

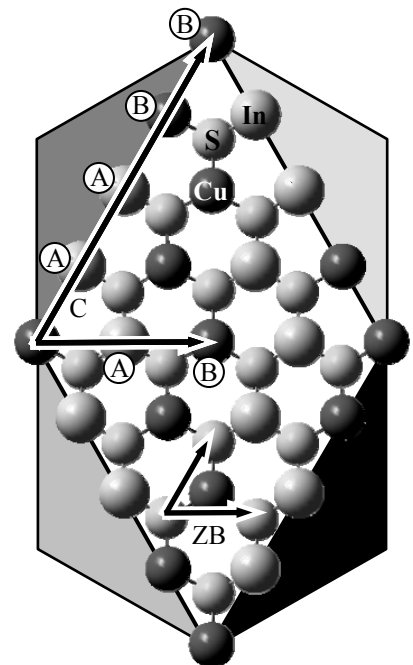


Abb. 3.16: Aufsicht der (112) Ebene mit realen Gittervektoren des Anionen- und Kationengitters, die der Zinkblende (ZB) bzw. Chalkopyrit (C)-Struktur zuzuordnen sind.

metrie besitzt, während das der analogen (111)-Zinkblende-Oberfläche über eine sechszählige Symmetrie verfügt (**Abb. 3.17**).

Ein LEED-Bild einer (112)-orientierten Chalkopyrit-Oberfläche sollte dementsprechend über eine zweizählige Symmetrie verfügen. Tatsächlich zeigen die Ergebnisse vorangegangener Arbeiten wie auch der vorliegenden Arbeit [Calv2002], [Hung1999], [Hung2001], [Metz1996], [Metz1997] sowie **Kapitel 4**, dass das LEED-Bild von Chalkopyrit (112)-Proben eine sechszählige Symmetrie aufweist (**Abb. 3.18**). Der aus diesen Untersuchungen bestimmte Reflexzentrenabstand entspricht dem der Schwefelatome, d. h. der Zinkblende-Struktur.

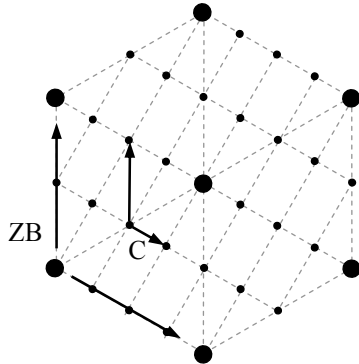


Abb. 3.17: Reziprokes Gitter der (112) Ebene mit den reziproken Gittervektoren des Anionen- (●) und Kationengitters (•), die der Zinkblende bzw. Chalkopyrit-Struktur zuzuordnen sind.

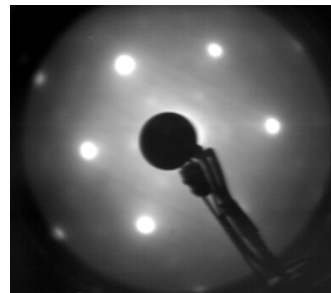


Abb. 3.18: LEED-Abbild des reziproken Oberflächengitters einer CuInS_2 (112)-Probe.

Metzner *et al.* konnten [Metz1997] an mittels MBE abgeschiedenen Chalkopyritschichten nachweisen, dass bereits eine Doppellage aus den Kationen (Kupfer und Indium) und Anionen (Schwefel) ein LEED-Bild sechszähliger Symmetrie erzeugt. Zusätzliche Doppellagen trugen zum Kontrast und zur Reflexschärfe bei, führten aber nicht zum Auftreten weiterer Reflexe, die dem reziproken Chalkopyrit-Gitter zweizähliger Symmetrie zugeordnet werden können.

Es ist bisher keine zufriedenstellende, verifizierte Erklärung für das typischerweise beobachtete, sechszählige LEED-Bild von Chalkopyrit in der Literatur zu finden. Die stark zwillingbildende Natur von Chalkopyrit kann als Ursache ausgeschlossen werden, da dies für die (112)-Oberfläche zu einer 180° -Drehung der zweizähligen Chalkopyrit-Gitterstruktur führt. Dadurch wird das reziproke Gitter bei der Verzwillingung in sich selber abgebildet. Allein in der dritten Laue-Bedingung lassen sich die Zwillingsebenen noch unterscheiden. Dagegen bieten sich unter anderem zwei unterschiedliche Erklärungsmodelle an, die im Folgenden vorgestellt werden.

Wachstumsphasen-Modell

Eine offensichtliche Schlussfolgerung aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit einer LEED-Untersuchung führt zu der Annahme, dass sich an der Oberfläche kein Chalkopyrit befindet, sondern sich eine Sphaleritphase ausgebildet hat. Eine das Volumen erfassende XRD-Messung kann dennoch eine dominierende Chalkopyritordnung der Probe offenbaren. Dies führt dann zu dem Modell einer sphaleritgeordneten, d.h. im Kationengitter ungeordneten Wachstumsoberfläche unter der sich der chalkopyritorientierte Volumenanteil befindet. Der chalkopyritgeordnete Volumenanteil wäre bei einer LEED-Untersuchung durch

die sphaleritgeordnete Oberfläche abgeschirmt. Phänomenologisch ließe sich das stark vereinfacht wie folgt visualisieren.

Auf eine geordnete Oberfläche treffen statistisch verteilt in nah-stöchiometrischem Verhältnis (1:1:2) Cu-, In- und S-Atome. Diese strukturieren sich getrieben von dem Bestreben die energetisch günstigste Anordnung einzunehmen. Bei stöchiometrischen Verhältnissen in den ersten abgeschiedenen Atomlagen ist die einfachste Anordnung die des Sphalerits. Zwei Monolagen Sphalerit besitzen dann die Anzahl von Cu-, In- und S-Atomen einer Monolage Chalkopyrit, so dass durch eine Umordnung der Cu- und In-Atome aus zwei Sphalerit-Einheitszellen eine Einheitszelle Chalkopyrit rekristallisieren könnte.

Demzufolge wären dann in diesem Modell drei Phasen bei $\text{CuInS}_2(112)$ -Wachstum zu unterscheiden (**Abb 3.19**):

1. Wachstumsoberfläche in Sphaleritphase
2. Umorientierungsphase
3. Volumen in Chalkopyritphase

Die besondere energetische Situation an der Oberfläche leistet diesem Mechanismus womöglich derartig Vorschub, dass sich sogar bei einer aus einem Chalkopyritkristall präparierten Spaltfläche die Kationen neu anordnen und so auch an Chalkopyritspaltflächen nicht die Chalkopyritstruktur, sondern die Zinkblende-Struktur im LEED zu beobachten ist.

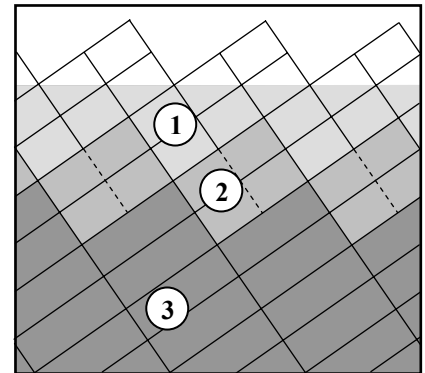


Abb. 3.19: Illustration zum Wachstumsphasen-Modell von $\text{CuInS}_2(112)$ -Schichten.

Ein anderer Erklärungsansatz leitet sich aus der Betrachtung des Strukturfaktors einer LEED-Untersuchung an Chalkopyrit ab.

Strukturfaktor-Modell

Die in LEED-Bildern fehlenden Reflexe sind wohlmöglich darauf zurück zu führen, dass eine Betrachtung des reziproken Oberflächengitters allein Aufschluss über den Gitterfaktor liefert, der die erlaubte Lage von Reflexen beschreibt. Die Intensitäten der Reflexe werden jedoch durch den Strukturfaktor bestimmt (**Kapitel 2.5**). Entscheidend für diesen ist die von der Darstellung des reziproken Gitters unabhängige Zusammensetzung der Basis des Gitters, insbesondere die enthaltenen Elemente, deren Verteilung und Anzahl. Für einfache Kristallsysteme, insbesondere solche, in deren Basis sich nur zwei, womöglich sogar identische Atome befinden (wie Galliumarsenid oder Silizium), fällt der Strukturfaktor kaum oder auch gar nicht ins Gewicht. Bei komplexeren Kristallsysteme wie Chalkopyrit in dessen Basis drei verschiedene Elemente zu unterschiedlichen Anteilen enthalten sind, können aufgrund von Geometrie und elementspezifischen Streufaktoren Effekte auftreten, die die Intensität erlaubter Reflexe bis zur Auslöschung modulieren, während andere verstärkt werden. Diese Möglichkeit ist insbesondere dann gegeben, wenn in der Basis enthaltene Elemente identische oder nahezu identische Streufaktoren besitzen. Dabei werden die Streufaktoren der Elektronenbeugung vor allem durch die Rumpfelektronen, d. h. die Elektronen, die sich in vollständig gefüllten Zuständen befinden, bestimmt. Valenzelektronen tragen dagegen nur zu einem vernachlässigbar geringen Teil zur Elektronenstreuung bei [Wood1986].

Betrachtet man die Elektronenkonfiguration der in CuInS_2 enthaltenden Elemente (**Tabelle 3.6**), so erkennt man, dass die Kationenelemente Kupfer und Indium über die identische Anzahl von 28 Elektronen in vollständig besetzten Zuständen verfügen. Das Anionenelement Schwefel dagegen verfügt nur über 12 Elektronen in Rumpfelektronenzuständen. Kupfer (29 Elektronen) und Indium (49 Elektronen) verfügen

Tab. 3.6: Elektronenkonfiguration der Anion- und Kationenelemente von CuInS_2 im Vergleich. Kupfer und Indium verfügen über eine identische Anzahl an Rumpfelektronen, an denen die Elektronenstreuung erfolgt.

Element	Atom- zahl	Elektronenkonfiguration																
		K			L			M			N				O			
		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f			
Anion																		
Schwefel	16	2	2	6	2	4												
Kationen																		
Kupfer	29	2	2	6	2	6	10	1										
Indium	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10			2	1				

</

12

28

über eine signifikant unterschiedliche Gesamtanzahl von Elektronen, wodurch Kupfer und Indium bei Röntgenbeugungsexperimenten deutlich unterscheidbare Streufaktoren besitzen. Die Streufaktoren für Elektronenbeugung sollten dagegen aufgrund des geringen Einflusses der Valenzelektronen, in denen sich Kupfer und Indium unterscheiden, weit weniger unterschiedlich sein. Die an Kupfer- und Indiumatomen einer Chalkopyrit-Gitterbasis gestreuten Materiewellen der Elektronen könnten sich demzufolge nahezu destruktiv überlagern, so dass die Reflexe, die aus der Kationenuntergitterordnung abgeleitet werden, in der Intensität nahezu verschwinden. Die Intensitäten der Reflexe würden dann durch die Anionenuntergitterordnung dominiert, die der der Zinkblendestruktur entspricht.

Beide Modelle schliessen sich nicht zwingend aus und eine endgültige Klärung des Ursprungs für das sechszählige LEED-Bild steht bisher noch aus. Allerdings gestaltet sich ein XRD-Nachweis durch einen hochauflösenden Profilschscan aufgrund der geringen postulierten Dicke dieser Wachstumsphase von einer Monolage Sphalerit entsprechend etwa einer halben Monolage Chalkopyrit als aufwendig und schwierig. Andererseits liegen die Strukturdaten für Elektronenbeugung nicht tabelliert vor und müssen erst experimentell aufwendig bestimmt werden, bevor eine Simulationsrechnung für verschiedene Modelle möglich ist.

In jedem Fall führt das sechszählige LEED-Bild dazu, dass man mittels einer LEED-Untersuchung offensichtlich Roquesit nicht von Sphalerit unterscheiden kann. Aus diesem Grund wurde bei der Charakterisierung der CuInS_2 -Proben (**Kapitel 4**) eine zusätzliche *ex situ* Untersuchung mittels XRD herangezogen, um eine Klärung diesbezüglich zu erbringen.

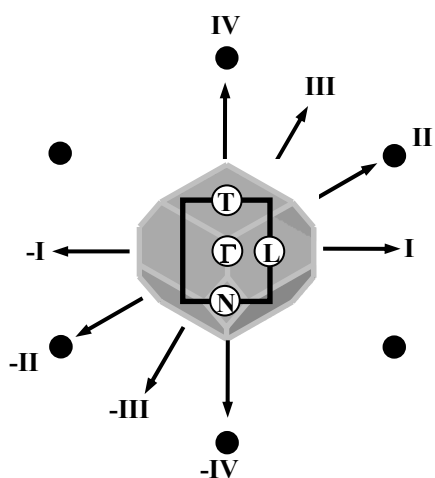


Abb. 3.20: Volumen-Brillouin-Zone (■) und Oberflächen-Brillouin-Zone (■) der (112)-orientierten Oberfläche, mit den Symmetriepunkten Γ , T, L und N, sowie den über das LEED-Bild (●) zuzuordnenden Lafrichtungen (→).

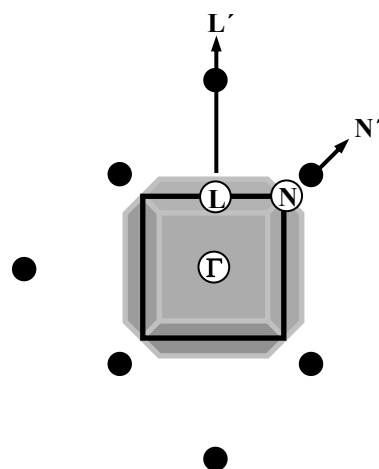


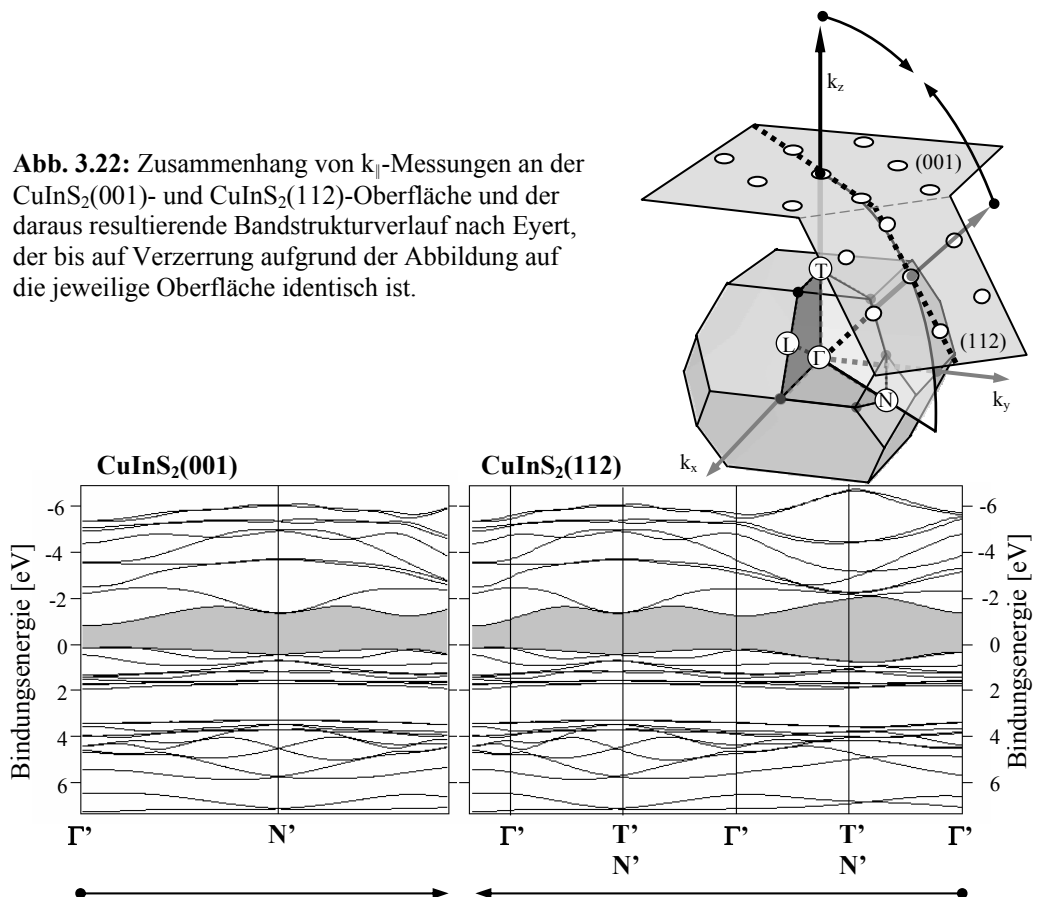
Abb. 3.21: Oberflächen-Brillouin-Zone der (001)-orientierten Oberfläche (■), mit Symmetriepunkten Γ , L und N, sowie den über das LEED-Bild (●), nicht maßstäblich zur Brillouinzone) ausgewählten Lafrichtungen (→).

Abbildung 3.20 und **Abbildung 3.21** zeigen die erste Brillouin-Zone des reziproken Raumes aus der (001)- bzw. (112)-Perspektive. Die sich daraus ergebenden Oberflächen-Brillouin-Zonen sind eingezeichnet und das jeweilige LEED-Bild darüber dargestellt. Aus den über die LEED-Bilder ausgezeichneten Richtungen ergeben sich die k_{\parallel} -Laufrichtungen der ARUPS-Messungen. Während die Reduktion der identifizierbaren LEED-Reflexe auf die der Zinkblende-Struktur für die (001)-Oberfläche weiterhin eine eindeutige Ausrichtung der Chalkopyrit-Brillouin-Zone über das LEED-Bild erlaubt, ist dies für die (112)-Oberfläche nicht mehr gegeben. In der Praxis lässt sich die Probe dementsprechend nur dergestalt ausrichten, dass die Messrichtungen entweder auf einem Hauptreflex oder zwischen zwei Hauptreflexen hindurch liegen. Aus der Symmetrie des LEED-Bildes und Kenntnis der Symmetrie der (112)-Brillouin-Zone lassen sich nun die eingezeichneten Richtungen I – IV bzw. (-I) – (-IV) ableiten, die für Berechnungen von Eyert maßgeblich waren (**Abb. 3.20**). Für eine (001)-Oberfläche lassen sich über die durchlaufenen Symmetrie-Punkte die Messrichtungen Γ' – L' und Γ' – N' unterscheiden (**Abb. 3.21**).

Obwohl eine Identifizierung der Messrichtung über das LEED-Bild der (112)-Oberfläche nicht mehr gegeben ist, sollte es unter bestimmten Voraussetzungen möglich sein, eine Zuordnung über die eindeutig orientierten Messungen an der (001)-Oberfläche zu erreichen.

Abbildung 3.22 zeigt eine Darstellung, in der die Lage der (001)- und (112)-Oberflächen mit den zugehörigen LEED-Bildern verknüpft wird. Daraus wird ersichtlich, dass eine k_{\parallel} -Messung Richtung Γ' – N' an der (001)-Oberfläche auf dem identischen Kreisbogen durch den reziproken Raum verläuft, wie eine k_{\parallel} -Messung an der (112)-Oberfläche, die auf einen LEED-Reflex hin orientiert ist, sofern die Anregungsenergien und inneren Potentiale identisch sind.

Bei einem hinreichend großen Messbereich sollte daher mindestens eine k_{\parallel} -Messung an einer $\text{CuInS}_2(112)$ -Oberfläche, die auf einen LEED-Reflex hin orientiert ist, einen Anschluss mit einer k_{\parallel} -Messung in Richtung Γ' – N' an einer $\text{CuInS}_2(001)$ -Oberfläche zeigen. Der



Anschluss wird allerdings dadurch verzerrt, dass die identischen Bandstrukturen auf die unterschiedlichen Oberflächen abgebildet werden, wie die in **Abbildung 3.22** gezeigten Bandstrukturen nach Eyert zeigen (vgl. auch **Kapitel 3.4**, **Abb. 3.29-3.31**). Bei einem Vergleich der Messung ist zudem aufgrund der Messgeometrie (**Abb. 3.5**) darauf zu achten, dass die Polarisationsrichtungen der Messungen vergleichbar sind, um Unterschiede aufgrund der Auswahlregeleffekte auszuschließen.

Die (112)-Oberfläche liegt zudem zu keiner der Oberflächen der Brillouin-Zone parallel, was gleichbedeutend mit der Tatsache ist, dass die Oberflächennormale (112) nicht mit einer Achse hoher Symmetrie der Brillouin-Zone zusammenfällt. Dies führt dazu, dass entgegengesetzt orientierte ARUPS-Messungen, die auf einem Kreisbogen um das Zentrum der ersten Brillouin-Zone verlaufen, allein in Richtung I (Γ -L) eine Symmetrie der elektronischen Struktur bezüglich der Oberflächennormalen erwarten lassen (**Abb. 3.20**).

Jede ARUPS-Messung dagegen, die einer anderen Richtung als dieser folgt, wird bei entgegengesetzter Orientierung zweier Verläufe bezüglich der Oberflächennormalen

unterschiedliche Bereiche des reziproken Raumes durchlaufen. Die elektronische Struktur der durchlaufenen reziproken Raumbereiche wird dementsprechend unterschiedlich und nicht symmetrisch zur Oberflächennormalen sein.

Abbildung 3.23 veranschaulicht den asymmetrischen Einfluss in Richtung IV (Γ -T/N), dem jede ARUPS-Messung mit einer Komponente senkrecht zur Richtung Γ -L unterliegt. Somit ist ein weiteres Kriterium gegeben, an dem im Idealfall eine Zuordnung der Messrichtungen ermöglicht wird.

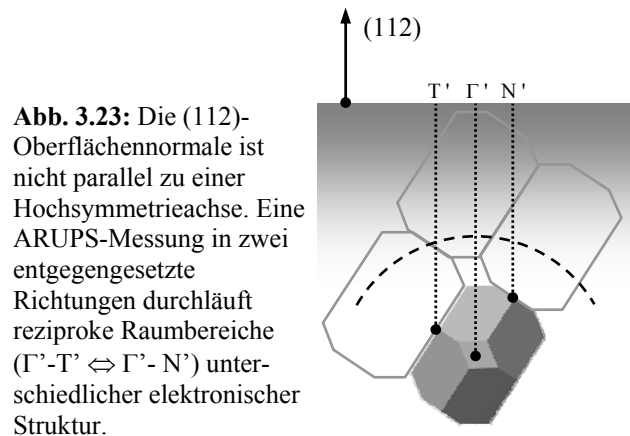


Abb. 3.23: Die (112)-Oberflächennormale ist nicht parallel zu einer Hochsymmetrieachse. Eine ARUPS-Messung in zwei entgegengesetzte Richtungen durchläuft reziproke Raumbereiche (Γ' -T' \leftrightarrow Γ' -N') unterschiedlicher elektronischer Struktur.

3.3.4 Feinjustage der Probe

Die Feinjustage der Probenausrichtung erfolgte durch Messung einer Winkelserie in azimuthaler und polarer Richtung und Aufnahme der oberen Valenzbandregion. Die aufgenommenen Spektren wurden gemäß des in **Kapitel 3.3.5** beschriebenen Verfahrens aufbereitet. Aus der Darstellung der Bindungsenergien über den ausgelenkten Winkel lässt sich auf ein Grad genau jener polarer bzw. azimuthaler Winkel bestimmen, unter dem das Valenzbandmaximum eine maximale Annäherung an das Fermi-Niveau (Bindungsenergie 0 eV) aufweist (**Abb 3.24**). Diese Winkelkoordinaten definieren die Position, bei der sich die Detektionsrichtung senkrecht zur Oberfläche und damit direkt über dem Gamma-Punkt befindet. Alle

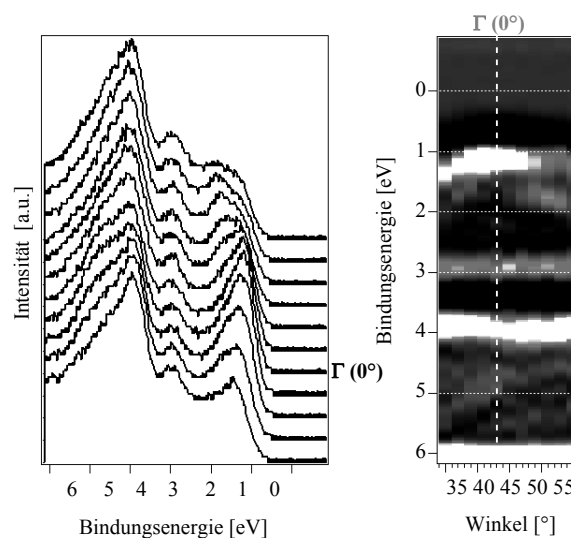


Abb. 3.24: Spektrensatz einer azimuthalen Justagemessung und die daraus aufbereitete farbkodierte Matrix der zweiten Ableitungen (**Kapitel 3.3.5**), sowie die daraus bestimmte Lage der Position senkrecht über der Probe (—).

weiteren Spektren werden hinsichtlich dieser 0-Position skaliert.

Etwaige bei der Feinjustage festgestellte Abweichungen in waagerechter (azimutaler) bzw. senkrechter (polarer) Richtung werden durch die Ausrichtung des Goniometers bei den jeweiligen Messungen berücksichtigt.

Dabei macht es eine Abweichung des Polarwinkels von der 0 °-Position erforderlich, die azimutale Messung schräg im Raum durchzuführen und so die auftretende Schiefe der Ekliptik aufbaubedingt durch ein sukzessives Nachfahren des polaren Winkels auszugleichen (**Abb 3.25**). Dabei wurde der Polarwinkel in 0,5 °-Schritten korrigiert.

Dies dient in erster Linie des Ausgleichs der andernfalls auftretenden Verzerrung der gekippten, abzufahrenden Kreisbahn. Die somit über das LEED-Bild anvisierten und unkorrigiert getätigten k_{\parallel} -Messungen über die Brillouin-Zone würden nicht übereinstimmen. Die beobachteten polaren Abweichungen lagen im Bereich von wenigen Grad ($\alpha = \max. 4^\circ$), was dazu führt, dass die tatsächlich auf der gekippten Kreisbahn abgefahrenen Winkel sich innerhalb der Messgenauigkeit des Goniometers von etwa 1° nicht maßgeblich unterscheiden. Erst bei polaren Abweichungen über 10° erreicht der Unterschied im azimutalen Winkelgang auf waagerechter und gekippter Kreisbahn signifikante Größenordnungen, die eine gesonderte Berücksichtigung in der azimutalen Winkelskala finden müssen.

Für den einzustellenden polaren Winkel α' bei einer azimutalen Auslenkung um den Winkel β für eine polare Abweichung α gilt:

$$\tan \alpha' = \tan \alpha \cdot \cos \beta$$

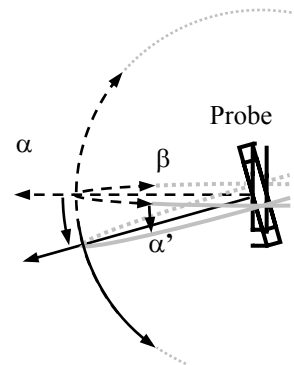


Abb. 3.25: Gekippte Probe zum azimutalen und polaren Freiheitsgrad des Goniometers mit korrigiertem polaren Winkel α' , azimutalen Auslenkung β und polarer Abweichung α

3.3.5 Aufbereitung der Spektren

Um die Vollständigkeit der Informationen für einen Vergleich der Rechnung (**Kapitel 3.6**) mit den Messungen zu erhalten, wurden nicht wie nach einer gängigen Methode aus den Messungen lokale Maxima der Spektren bestimmt und diese singulären Punkte markiert nach ihrer Deutlichkeit in den K-Raum abgebildet [Craw1999]. Vielmehr wurde die Gesamtheit der Rohdaten in den K-Raum transformiert, um so selbst schwach abgebildete elektronische Zustände und ihre Dispersionen im Gesamtbild bestimmen zu können. Die diesbezüglich verwendete Aufbereitung der aufgenommen Spektrensätze von k_{\perp} - und k_{\parallel} -Messungen wird im Folgenden exemplarisch an den Rohdaten einer k_{\parallel} -Messung erläutert. Die Aufbereitung wurde weitgehend über Makro-Programmierung der Software *Igor 4.02A* automatisiert und verlief, wenn nicht explizit erwähnt, für k_{\perp} - und k_{\parallel} -Spektrensätze identisch.

Auf eine Glättung der Spektren wurde durchgehend verzichtet, um die Daten so wenig wie möglich zu verfälschen. Es fand lediglich eine Normierung auf ein lokales Minimum statt, das nicht oder nur wenig dispergiert, üblicherweise ein dominantes Minimum zwischen 5-7 eV Bindungsenergie. Um die Identifikation der lokalen Maxima unabhängig vom Untergrund der Sekundärelektronen zu ermöglichen, wurde zunächst die zweite Ableitung der einzelnen Spektren bestimmt.

Abbildung 3.26 zeigt links die Spektren, deren Energieachse bereits, mit Hilfe der im **Kapitel 3.3.2** erläuterten Kalibrierung in Bindungsenergie umgerechnet wurde. Das rechte Bild zeigt das Set der zugehörigen zweiten Ableitungen der Spektrensätze. In beiden Sets ist die Position senkrecht über dem Γ -Punkt, das heißt bei Normalemission ($\alpha = 0^\circ$), markiert.

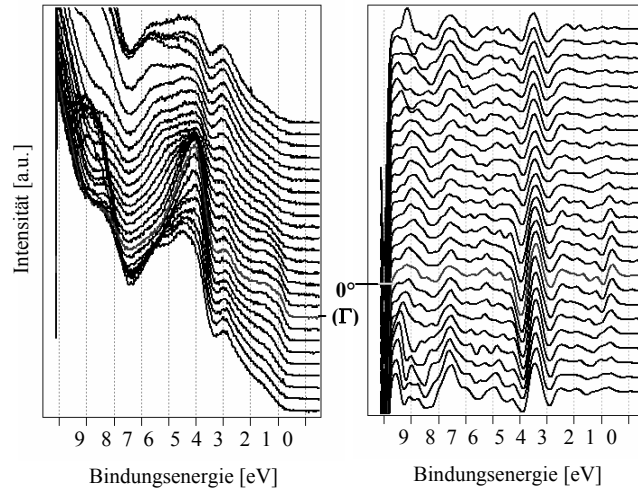


Abb. 3.26: Spektrensatz (links) und dessen zweite Ableitung (rechts) einer k_\perp -Messung über dem Γ -Punkt der CuInS_2 (001)-Probe.

Im nächsten Schritt wurden die zweiten Ableitungen der Spektren in eine Matrix nach Winkel und Bindungsenergie eingetragen, im Folgenden Winkel-Matrix genannt. Aus softwaretechnischen Gründen ergibt sich bei der Skalierung der Matrixdimensionen die Notwendigkeit, die Spektren im Experiment in äquidistanten Winkel-Schritten, bzw. im Falle einer k_\perp -Messung in äquidistanten Anregungsenergie-Schritten, aufzunehmen. In **Abbildung 3.27** ist links die aus **Abbildung 3.26** resultierende Winkel-Matrix der zweiten Ableitungen als sogenannter *Image-Plot* dargestellt. Dabei sind die Intensitätswerte der zweiten Ableitungen von schwarz über rot bis gelb farbkodiert, wobei die Maxima der zweiten Ableitungen schwarz, die Minima gelb markiert sind.

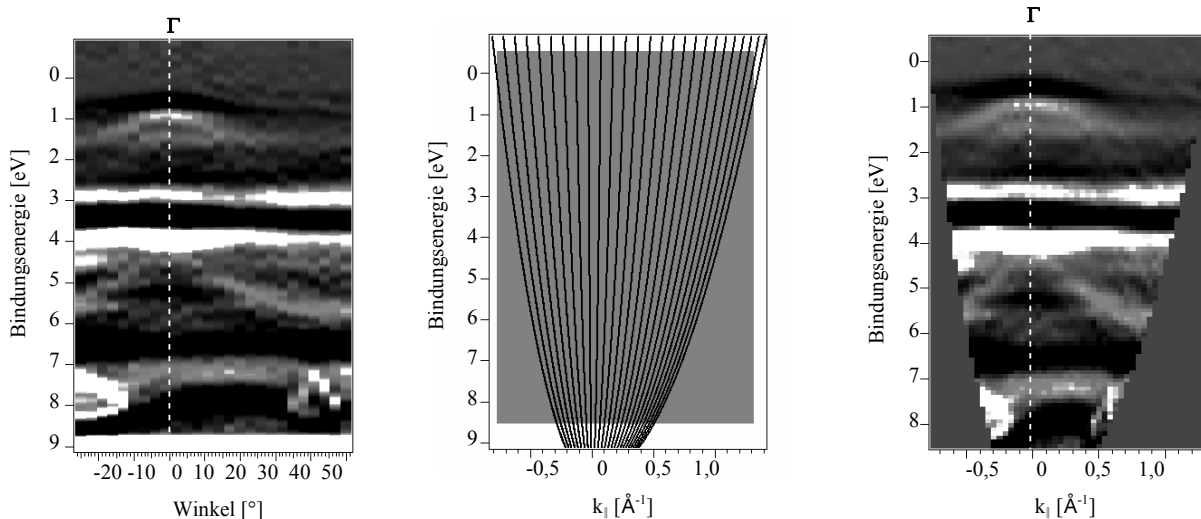


Abb. 3.27: Winkel-Matrix (links), Illustration der Abbildungsvorschrift (mitte) sowie konvertierte k -Matrix (rechts) einer k_\perp -Messung über dem Γ -Punktes am Beispiel der CuInS_2 (001)-Probe.

In einem letzten Schritt wird über ein Makro eine Matrix erzeugt, die den k -Bereich über der Bindungsenergiebereich aufnehmen wird, im mittleren Bild von **Abbildung 3.27** dargestellt durch die graue Fläche. Sie wird im Folgenden k -Matrix genannt. Diese k -Matrix wird dann von dem Makro elementweise abgetastet. Im Fall eines k_\parallel -Spektrensatzes werden über Gleichung (2.36) für die ausgewählte Anregungsenergie und die ermittelte Austrittsarbeit (**Kapitel 4.4**) die zugeordneten Punkte in der Winkel-Matrix bestimmt. Für einen k_\perp -Spektrensatz erfolgt die mathematische Abbildung über Gleichung (2.35) und ist

damit abhängig von Austrittsarbeit und chemischen Potential. Dabei wurde das chemische Potential identisch mit dem in den theoretischen Berechnungen der Bandstrukturen verwendeten Wert (**Kapitel 3.3.6** bzw. **3.4**) von $\mu \approx 8,09$ eV angenommen.

Die Auswirkung der mathematischen Abbildung wird durch die durchgezogenen Linien im mittleren Bild von **Abbildung 3.27** verdeutlicht, die die Lage der Einzelspektren im K-Raum darstellen. Die Intensität eines so bestimmten Winkel-Matrix-Elementes wird in das k-Matrix-Element eingetragen. Dabei wird über die Intensitäten der angrenzenden Winkel-Matrix-Elemente gemittelt, wenn die bestimmte Winkel- und Bindungsenergie-Koordinaten zu keinem vorhandenen Matrix-Element führt. Durch eine geeignete Wahl der Anzahl der Elemente in einer k-Matrix lässt sich die Auflösung der Bilder optimieren. Dabei bildet jedoch etwa das Doppelte der ursprünglich gewählten Auflösung der Winkel- bzw. Anregungsenergie-Untersuchung eine obere Grenze. Bei einer Größe der k-Matrix, die das Doppelte der ursprünglichen Winkel-Matrix übersteigt, bilden sich Artefakte aus, die die Bildqualität verringern.

Das rechte Bild der **Abbildung 3.27** zeigt die ausgefüllte k-Matrix. Für den Fall, dass Elemente abgefragt wurden, die außerhalb der ursprünglichen Winkel-Matrix lagen, wurde der Wert Null eingetragen. Durch eine Variation der Einstellungen der Grenzwerte für die Farbkodierung lassen sich sowohl in der Winkel-Matrix wie auch der k-Matrix die Kontraste ändern und somit die Intensitätsverläufe optimal herausarbeiten.

Diese Darstellung erlaubt eine direkte Gegenüberstellung mit den berechneten Bandstrukturen (**Kapitel 3.3.6**), indem die berechneten Zustandsverläufe direkt über die so aufbereiteten Messergebnisse dargestellt werden. Außerdem wird durch die Konvertierung der vollständigen Spektrensätze verhindert, dass intensitätsschwache Verläufe durch eine Auswahl „von Hand“ verloren gehen.

3.4 CuInS₂-Bandstrukturen nach Eyert

Die von Jaffe und Zunger berechneten CuInS₂-Bandstrukturen sind nur im Fall des Γ -T-Verlaufs im Experiment als k_{\perp} -Messung an den präparierten Proben direkt verifizierbar. Eyert hingegen orientiert sich hinsichtlich der k_{\perp} -Verläufe, also der Verläufe direkt vom Γ -Punkt zu einer Brillouin-Zonengrenze, an den präparierten Oberflächen (001) und (112). Zusätzlich war es möglich, bei gegebener Anregungsenergie und einem wie oben beschriebenen angesetztem inneren Potential, die elektronischen Zustände auf der Oberfläche der Ewald-Kugel zu berechnen, die bei einer ARUPS-Messung mit der entsprechenden Anregungsenergie aufgespannt wird (**Kapitel 2.2.4**). Dabei werden der Verlauf der k_{\parallel} -Messung in der Oberflächenebene auf die Ewald-Kugel abgebildet und die Zustände entlang dieses gekrümmten Verlaufs im Impulsraum berechnet (**Abb. 2.28**). Dies entspricht einer Modellrechnung für ein Photoemissionsexperiment unter variierendem Austrittswinkel und gestattet somit einen direkten Vergleich von Experiment und Theorie.

Der grundsätzliche Unterschied zwischen den Bandstrukturberechnungen Eyerts und einem ARUPS-Experiment besteht allerdings darin, dass die tatsächliche Messung von EDCs aufgrund der konstanten Anregungsenergie innerhalb einer Kugelschale von der Dicke des beobachteten Energiebereichs erfolgt [Eber1980a]. Der Innen- und Außenradius der Kugelschale der Messung wird über die konstante Anregungsenergie und das beobachtete Bindungsenergiefenster (0 - 9 eV) bestimmt. Der Radius der Berechnungen Eyerts wird durch eine angenommene Bindungsenergie von 5,5 eV definiert, die etwa in der Mitte des Energiefensters liegt (**Abb. 3.28, mitte**).

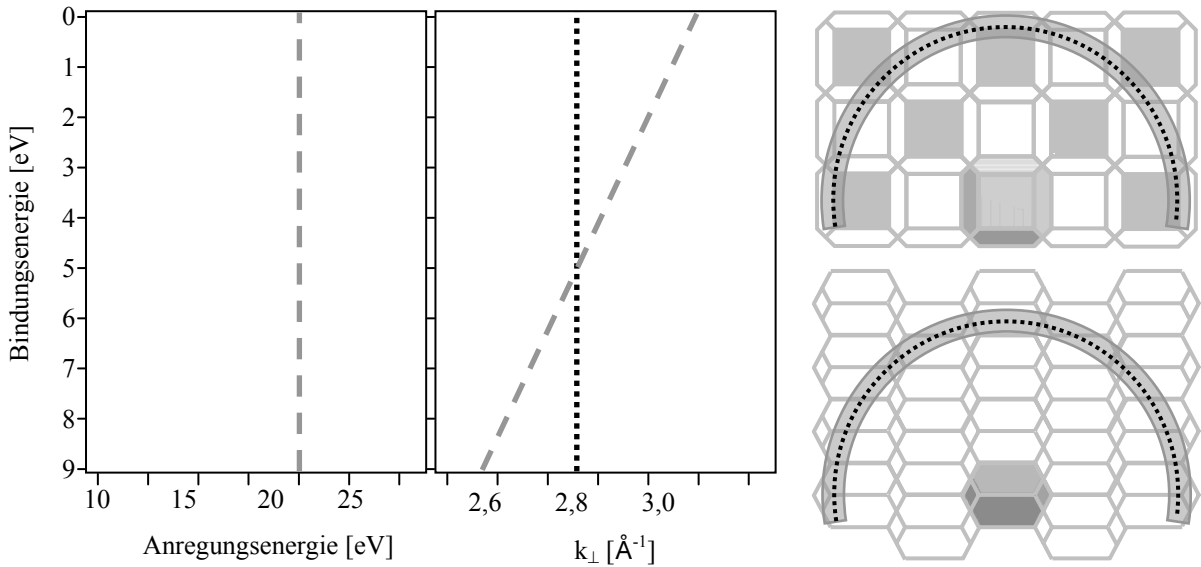


Abb. 3.28: Links, energetische Lage einer Messung der Bindungsenergiezustände bei konstanter Anregungsenergie (— —). Mitte, Lage der Messung nach Transformation in den Impulsraum (— —) im Vergleich zur Position der Berechnungen Eyerts (•••). Rechts, bezüglich der Brillouin-Zonen maßstäbliche Illustration zur Berechnung Eyerts auf einer Kugeloberfläche und der innerhalb einer Kugelschale bei 20 eV durchgeführten Messung.

Daher müssen die bei unterschiedlichen Bindungsenergien detektierten Elektronen verschiedenen Bereichen des k -Raumes zugeordnet werden. Elektronen höherer Bindungsenergie werden über die Gleichungen (2.35) bzw. (2.36) einer Region zugeordnet, die näher am Γ -Punkt der 1. Brillouin-Zone liegt, als solche nahe dem Valenzbandmaximum (**Abb. 3.28, rechts**). Die Berechnungen Eyerts hingegen erfolgen für elektronische Zustände entlang eines Pfades auf einer idealisierten, infinitesimal dünnen Kugelfläche, deren Radius dabei so gewählt wurde, dass sie etwa in der Mitte der vom Experiment beobachteten Kugelschalendicke liegt.

Bevor jedoch die berechneten Bandstrukturen mit den Messungen verglichen werden können, müssen die berechneten Bandstrukturen Eyerts von der Kugeloberfläche auf die Oberflächenebene abgebildet werden, da im Experiment die Daten über den k_{\parallel} -Anteil aufgetragen werden (vgl. **Abb. 2.28**). Es gilt der in Gleichungen (3.1) und (3.2) dargestellte Zusammenhang zwischen dem k_{\parallel} -Anteil $k_{\parallel,i=a}$ innerhalb wie außerhalb des Festkörpers, dem k_{\perp} -Anteil $k_{\perp,i}$ innerhalb des Festkörpers, der den Radius der Ewald-Kugel bestimmt, und der von Eyert berechneten Strecke auf der Kugeloberfläche k_{Eyert} .

Dabei wird die Anregungsenergie $E_{h\nu}$ um 5,5 eV verringert, was für die zuvor erwähnte Anpassung der Berechnungen auf die Mitte des von der Messung aufgenommenen Energiefensters notwendig ist. Das innere Potential V_0 ergibt sich gemäß Gleichung (2.25) aus der Summe von Austrittsarbeit ϕ und chemischen Potential μ . Mit Hilfe des MTZ und Gleichung (2.26) wurde das chemische Potential für CuInS₂ von Eyert zu $\mu = 8,09$ eV abgeschätzt. Die Austrittsarbeit Φ wurde für jede Probe über die Sekundärelektronenkante bestimmt. Daraus folgt für die im Verlauf dieser Arbeit präparierten und untersuchten CuInS₂-Proben:

$$k_{\parallel,i=a} = k_{\perp,i} \cdot \sin\left(\frac{k_{\text{Eyert}}}{k_{\perp,i}} \cdot \frac{180}{\pi}\right) \quad (3.1)$$

$$\text{mit } k_{\perp,i} = \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2m_e \cdot (E_{h\nu} - 5,5\text{eV} + eV_0)} \quad (3.2)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2m_e \cdot (E_{h\nu} - 13,59\text{eV} + \phi)} \quad (3.3)$$

Abbildung 3.29 zeigt die von Eyert berechneten Bandstrukturen für die (001)-Oberfläche von CuInS₂ entlang des Verlaufs parallel zum Oberflächennormalenvektor (k_{\perp} -Messung) Γ -T und den Verläufen (k_{\parallel} -Messungen) Γ' -L' bzw. Γ' -N'.

Γ' , L' und N' bezeichnen die Projektionen der entsprechenden Hochsymmetriepunkte auf die (001)-Oberfläche. Entlang der Hochsymmetrie-Achse Γ -T zeigt sich ein symmetrischer Verlauf der Bandstrukturen, während jeder Verlauf entlang der projizierten Symmetriepunkte, der einer k_{\parallel} -Messung bei 20 eV entspricht, nur zur (001)-Projektion des Γ -Punktes der ersten Brillouin-Zone symmetrisch sind. Dies liegt darin begründet, dass die (001)-Oberfläche parallel zu einer Seitenfläche der Brillouin-Zone liegt. Aufgrund des gekrümmten Weges durch den Impulsraum ergibt sich jedoch keine Symmetrie entlang des weiteren Verlaufs (**Kapitel 2.4.4**).

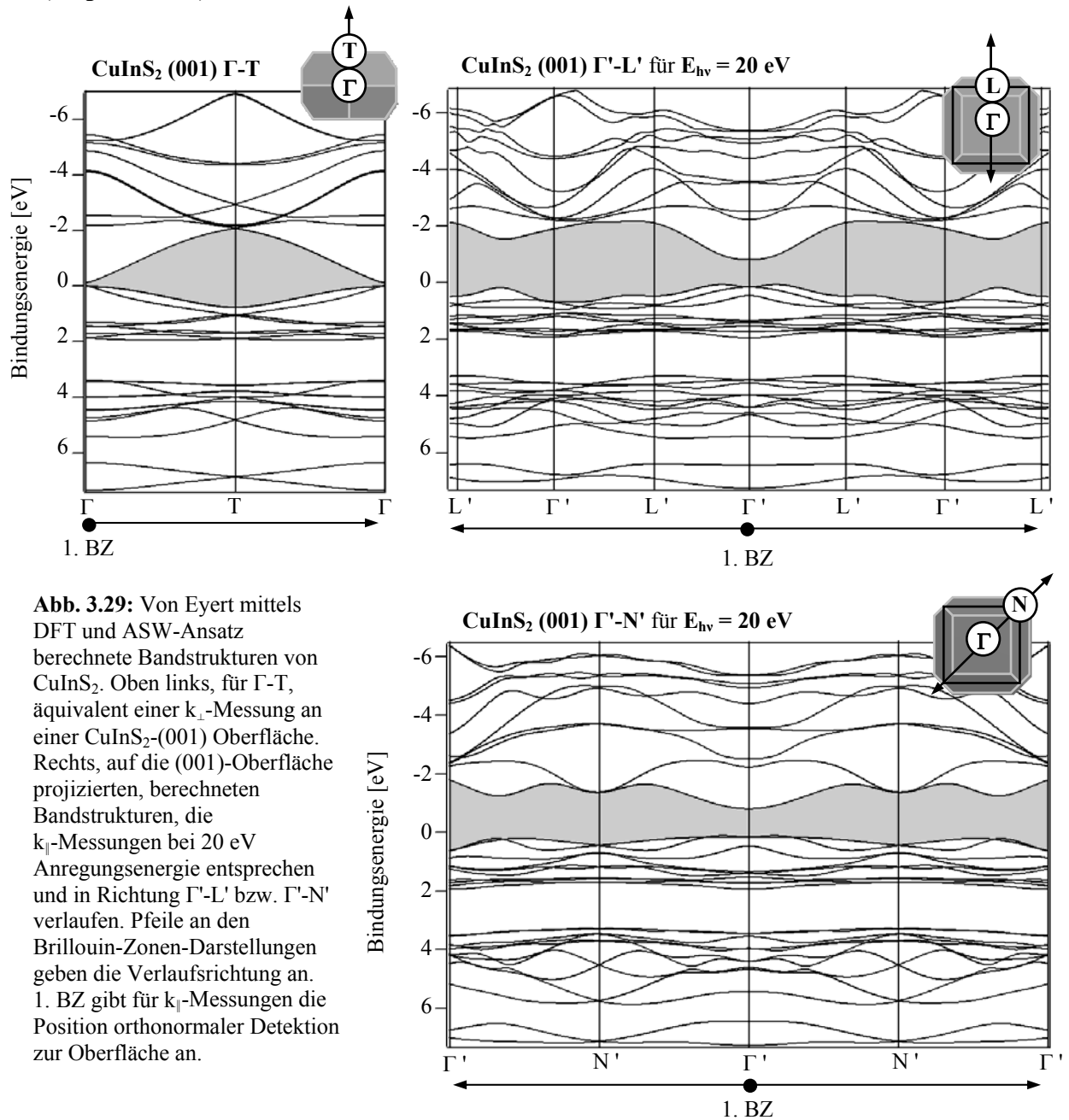


Abb. 3.29: Von Eyert mittels DFT und ASW-Ansatz berechnete Bandstrukturen von CuInS₂. Oben links, für Γ -T, äquivalent einer k_{\perp} -Messung an einer CuInS₂-(001) Oberfläche. Rechts, auf die (001)-Oberfläche projizierten, berechneten Bandstrukturen, die k_{\parallel} -Messungen bei 20 eV Anregungsenergie entsprechen und in Richtung Γ' -L' bzw. Γ' -N' verlaufen. Pfeile an den Brillouin-Zonen-Darstellungen geben die Verlaufsrichtung an. 1. BZ gibt für k_{\parallel} -Messungen die Position orthonormalen Detektion zur Oberfläche an.

Die von Eyert berechneten Bandstrukturen, die sich bei einer entsprechenden Betrachtung der (112)-Oberfläche ergeben, sind in **Abbildung 3.30** und **Abbildung 3.31** dargestellt. Gezeigt ist der Verlauf einer k_{\perp} -Messung an der (112)-Oberfläche (**Abb. 3.30, links**). In den

weiteren Abbildungen befinden sich die von Eyert berechneten und auf die (112)-Oberfläche projizierten Bandstrukturen, die k_{\parallel} -Messungen entlang der in **Abbildung 3.20** definierten Richtungen entsprechen.

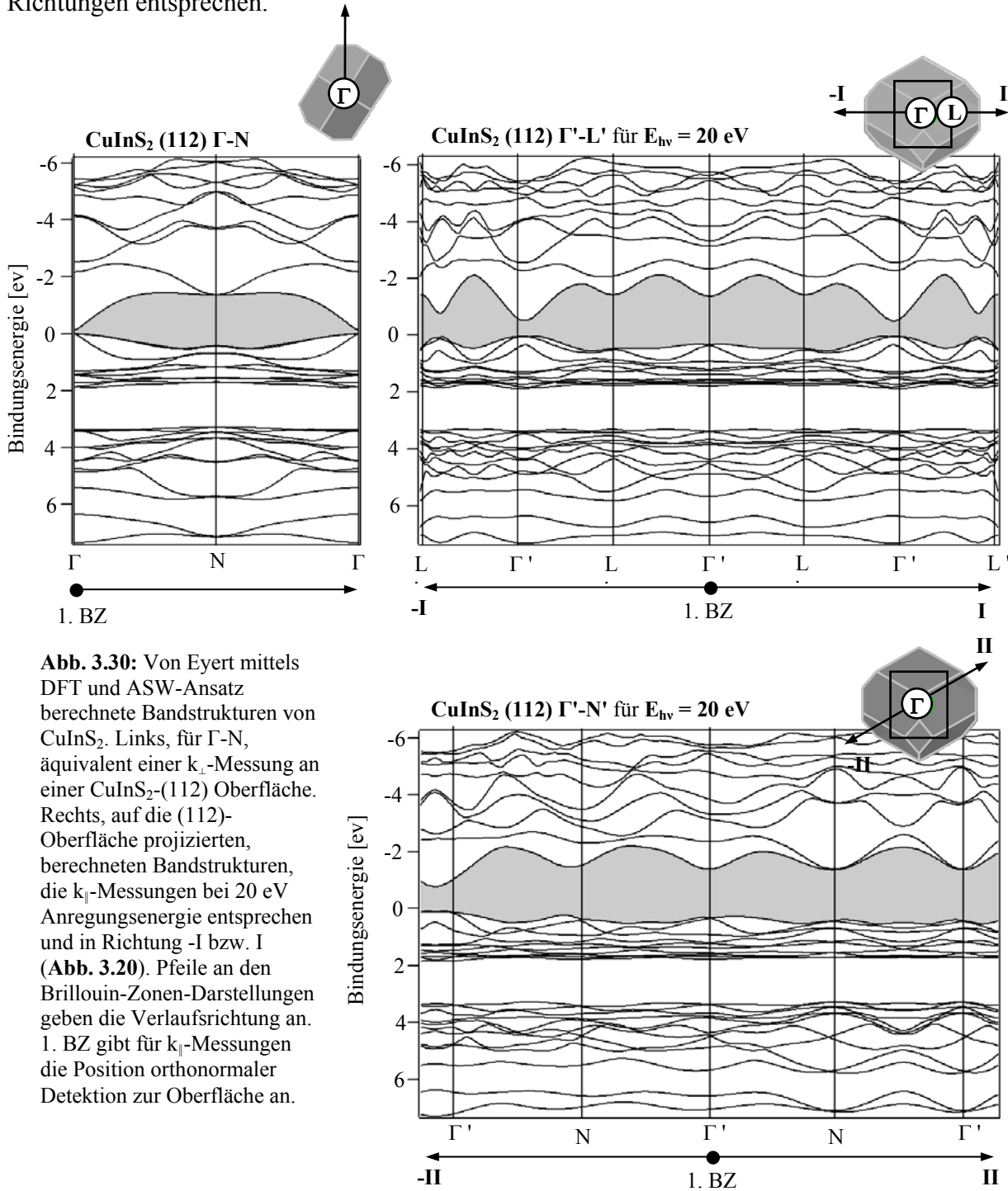


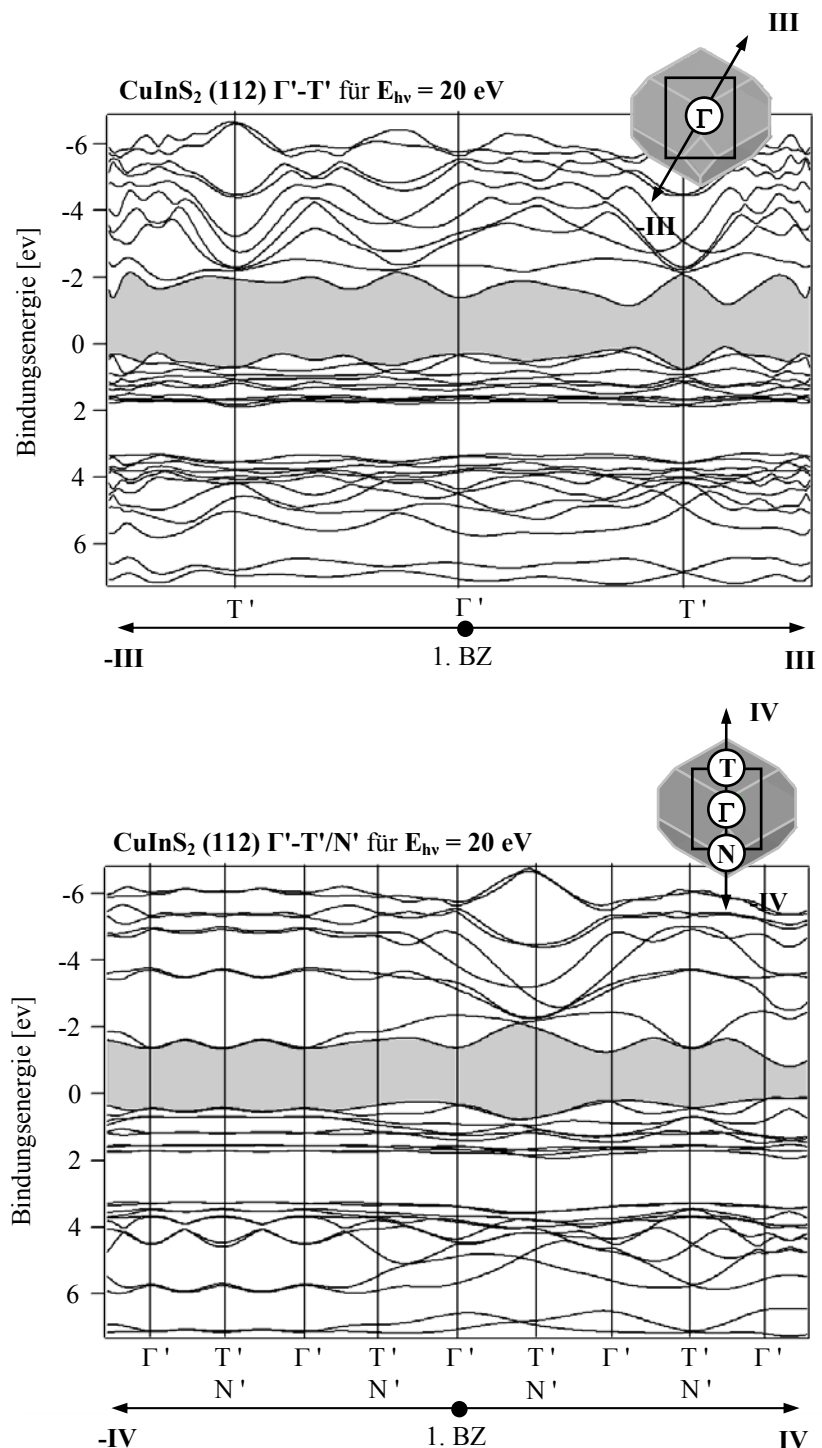
Abb. 3.30: Von Eyert mittels DFT und ASW-Ansatz berechnete Bandstrukturen von CuInS₂. Links, für Γ -N, äquivalent einer k_{\parallel} -Messung an einer CuInS₂-(112) Oberfläche. Rechts, auf die (112)-Oberfläche projizierten, berechneten Bandstrukturen, die k_{\parallel} -Messungen bei 20 eV Anregungsenergie entsprechen und in Richtung -I bzw. I (**Abb. 3.20**). Pfeile an den Brillouin-Zonen-Darstellungen geben die Verlaufsrichtung an. 1. BZ gibt für k_{\parallel} -Messungen die Position orthonormaler Detektion zur Oberfläche an.

Analog zur (001)-Oberfläche zeigt sich auch hier aufgrund des gekrümmten Weges durch den Impulsraum für die k_{\parallel} -Messungen kein periodischer Bandstrukturverlauf jenseits der Projektion des Γ -Punktes der ersten Brillouin-Zone. Anders als bei der (001)-Oberfläche ist der Normalenvektor der (112)-Oberfläche kein Normalenvektor einer Seitenfläche der Brillouin-Zone. Somit ist er auch nicht parallel zu einer Symmetrieachse der Brillouin-Zone, und darum ist für die berechneten Verläufe auf einer Kugeloberfläche allgemein auch keine Symmetrie zur Projektion des Γ -Punktes zu erwarten (**Kapitel 3.3.3**). Für einen Verlauf in der (112)-Ebene würde sich die Symmetrie der zweidimensionalen Oberflächen-Brillouin-Zone

einstellen. Bei den dargestellten Bandstrukturen handelt es sich allerdings um die Projektion eines dreidimensionalen Verlaufs auf die zweidimensionale (112)-Ebene, so dass nur Symmetrien der dreidimensionalen ersten Brillouin-Zone aus der (112)-Perspektive zu beobachten sind. Die Oberflächen-Brillouin-Zone kann aber aufgrund ihrer Konstruktionsvorschrift [Plum1982] eine höhere Symmetrie besitzen als die Volumen-Brillouin-Zone.

Dementsprechend zeigt sich nur in Richtung I eine Symmetrie zur Projektion des Γ -Punktes der ersten Brillouin-Zone (**Abb. 3.30, rechts**). Bei einer stetigen Änderung der Laufrichtung um 30 ° (II, III, IV in **Abb. 3.31**) lässt sich der zunehmende Einfluss der Asymmetrie in Richtung IV (**Abb. 3.31, unten**) feststellen.

Abb. 3.31: Von Eyert mittels DFT und ASW-Ansatz berechnete Bandstrukturen von CuInS₂. Von oben nach unten die auf die (112)-Oberfläche projizierten, berechneten Bandstrukturen, die k_{\parallel} -Messungen bei 20 eV Anregungsenergie entsprechen und in Richtung -II bzw. II, -III bzw. III, -IV bzw. IV (**Abb. 3.20**). Pfeile an den Brillouin-Zonen-Darstellungen geben die Verlaufsrichtung an. 1. BZ gibt für k_{\parallel} -Messungen die Position orthonormaler Detektion zur Oberfläche an.



4

CuInS₂-Proben

Um die elektronische Struktur von Kristallen, wie CuInS₂ mittels ARUPS untersuchen zu können, ist eine monokristalline Probe unabdingbar. Weitere an die Probe gestellte Bedingungen umfassen eine glatte, kontaminationsfreie Oberfläche definierter Orientierung. Gleichzeitig erfordern die Untersuchungsmethoden der Wahl, PES sowie LEED, UHV-Bedingungen.

Als Präparationsmethode für die CuInS₂-Proben wurde daher erstmalig ein epitaktisches Verfahren verwendet, dass Molekularstrahlquellen der Metalle mit einem organischen Schwefel-Precursor kombiniert (**Kapitel 2.3.3**). Aufgrund der Neuartigkeit des GSMBE-Prozesses unter Verwendung von TBDS wurde zunächst die Abscheidung auf verschiedenen Substraten erprobt und optimiert, um bestmögliche CuInS₂-Schichten unterschiedlicher Orientierung für weiterführende ARUPS-Untersuchungen der Bandstruktur präparieren zu können. Einige der verwendeten Substrate hatten sich bereits bei Arbeiten in der Vergangenheit als geeignet für CuInS₂-Epitaxie mittels MBE erwiesen [Calv2002], [Hung1999].

In den folgenden zwei Kapiteln werden anhand von exemplarischen Proben die charakteristischen Ergebnisse der epitaktischen Abscheidung von CuInS₂ mittels GSMBE auf Silizium (Si (111)) und Galliumarsenid (GaAs (111)A, GaAs (111)B sowie GaAs (100)) vorgestellt. In einem dritten Kapitel wird die zusätzlich zu den epitaktischen Schichten präparierte Spaltfläche charakterisiert.

4.1 CuInS₂ auf Silizium (111)

Ausgehend von vorangegangenen Arbeiten [Calv2002], [Hung1999] wurden für erste Versuche n-dotierte Silizium-Substrate einer (111)-Orientierung gewählt. Die Substrate wurden entsprechend der in **Kapitel 3.2.1.1** beschriebenen Weise nasschemisch gesäubert und Wasserstoff-terminiert.

4.1.1 Charakterisierung des Silizium-Substrates

Nachdem das Substrat in das „Integrierte System“ (**Kapitel 3.1**) eingeschleust wurde, erfolgte zunächst mittels XPS und UPS sowie LEED eine Charakterisierung.

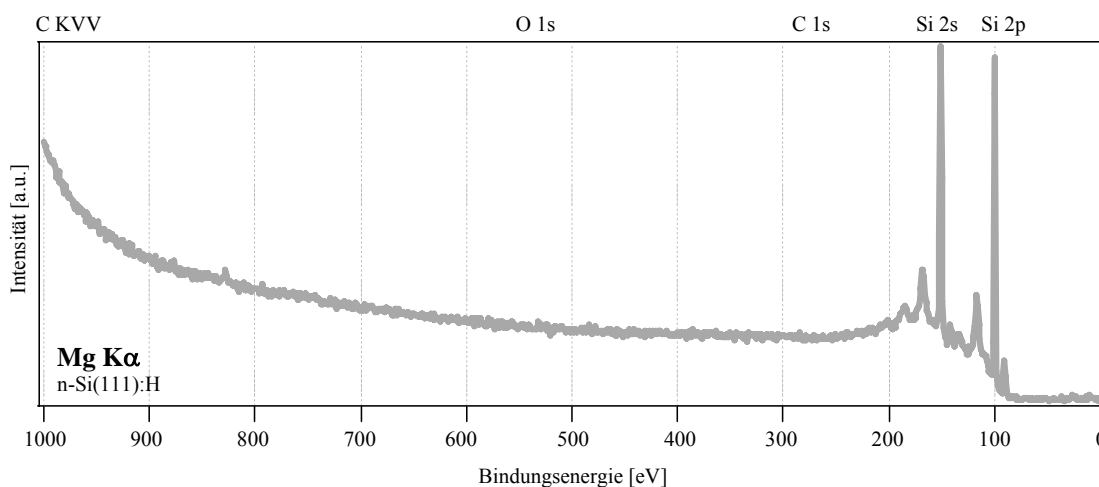


Abb. 4.1: Übersichtsspektrum (XPS) des nasschemisch präparierten n-Si(111):H nach dem Einschleusen.

Wie man aus **Abbildung 4.1** ersehen kann, weist das XPS-Übersichtsspektrum neben den charakteristischen Silizium 2s- und 2p-Zuständen, keinerlei Peaks auf, die auf eine Kontamination durch Sauerstoff und Kohlenstoff beim Transport an das „Integrierte System“ hindeuten.

Eine Untersuchung mittels UPS (**Abb. 4.2**) zeigt die dominanten Zustände von Si 3s und Si 3p bei 8,0 eV und 2,2 eV. Zusätzlich lassen sich deutlich schwächer ausgeprägte Zustände bei 10,2 eV, 3,9 eV sowie 6,8 eV und 5,6 eV identifizieren. Erstere können den Si 3s- bzw. 3p-Zuständen, letztere Si-H- bzw. Si-OH-Bindungen zugeordnet werden [Cira1983], [Hric1993], [Rank1985], [Raus1993]. Durch lineare Extrapolation ergibt sich das Maximum des Valenzband zu $E_{\text{VBM}} = 0,7 \pm 0,3$ eV.

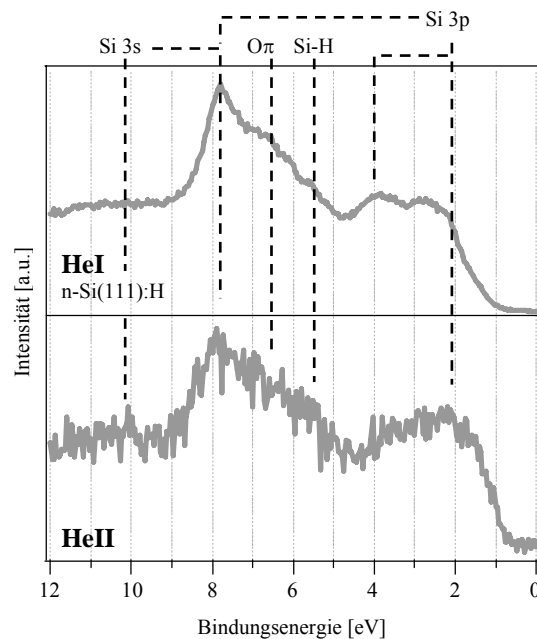


Abb. 4.2: UP-Valenzbandspektren (HeI und HeII) des nasschemisch präparierten n-Si(111):H.

Abbildung 4.3 zeigt LEED-Bilder des präparierten Silizium-Substrates bei zwei unterschiedlichen Elektronen-Energien. Die Bilder zeigen scharfe Reflexe, was auf eine weitgehend saubere und geordnete Oberfläche hindeutet. Das so präparierte Silizium weist sich demnach geeignet als Substrat für Epitaxie aus. Weiterhin zeigen sich in den kontraststarken Bildern keinerlei Hinweise auf eine Terrassierung oder eine facettierte Oberfläche.

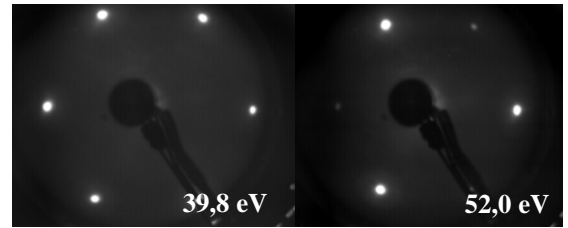


Abb. 4.3: LEED des nasschemisch präparierten n-Si(111):H bei unterschiedlichen Elektronenenergien.

4.1.2 Abscheidung von CuInS₂ auf Si (111) mittels TBDS

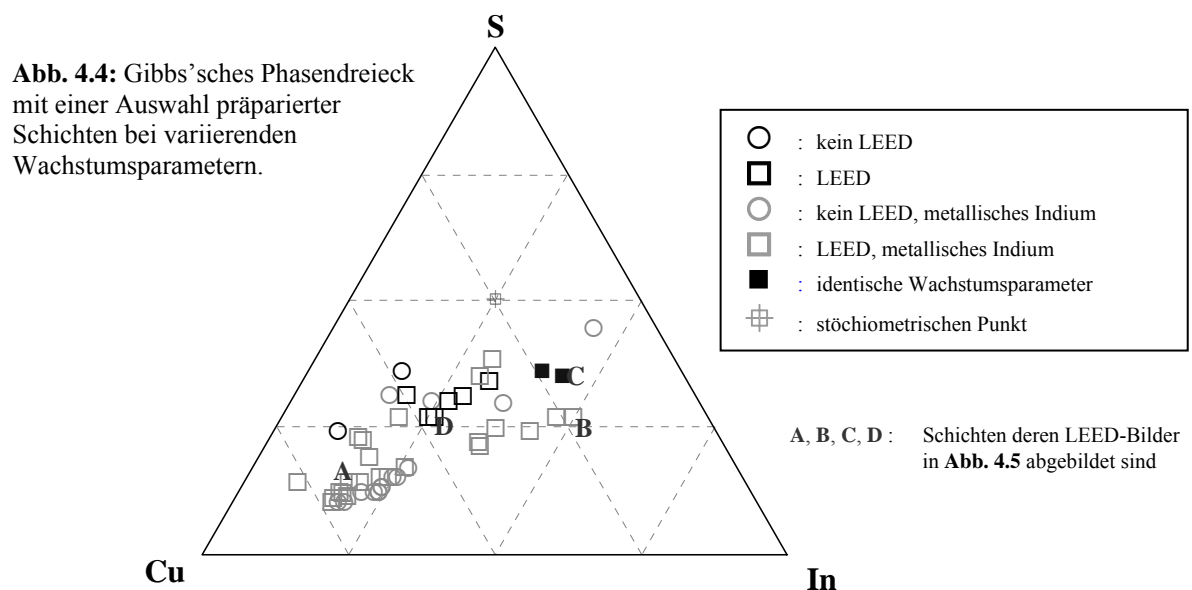
Auf die charakterisierten Silizium-Substrate wurden entsprechend dem in **Kapitel 3.2.2.1** beschriebenen Protokoll Schichten mit variierenden Wachstumsparametern abgeschieden.

Die Suche nach den optimalen Wachstumsparametern orientierte sich an vorangegangenen Arbeiten an der ursprünglichen MBE-Konfiguration des Systems [Calv2002], [Hung1999]. Die Wachstumsparameter Quellentemperaturen (T_{Indium} und T_{Kupfer}), Substrattemperatur T_{Silizium} sowie TBDS-Hintergrunddruck P_{TBDS} wurden in den folgenden Bereichen variiert:

$$\begin{aligned} T_{\text{Indium}} &= 675 \dots 820 \text{ }^{\circ}\text{C} \\ T_{\text{Kupfer}} &= 1165 \dots 1265 \text{ }^{\circ}\text{C} \\ T_{\text{Silizium}} &= 275 \dots 525 \text{ }^{\circ}\text{C} \\ P_{\text{TBDS}} &= 8 \cdot 10^{-6} \dots 9 \cdot 10^{-4} \text{ mbar} \end{aligned}$$

Die Wachstumsdauer t_{Wachstum} variierte zwischen 30 min, 45 min, 60 min, 90 min und 120 min.

Eine Auswahl der auf Si(111) präparierten Schichten ist in **Abbildung 4.4** in Form eines Gibbs'schen Phasendreiecks zusammengestellt. Zu der Auswertung der zugehörigen XPS-Spektren sei angemerkt, dass der Cu 2p-Peak durchgehend nur mit einer Komponente gefittet wurde, da die Zuordnung weiterer Komponenten zwar bisweilen denkbar gewesen wäre,



jedoch recht willkürlich anmutende Ergebnisse und daher eine wenig vertrauenswürdige Aussage über die Position der Schichten im Phasendreieck lieferte. Um eine grundsätzliche Vergleichbarkeit der Schichten zu sichern, erschien es daher günstiger, sich bei der Auswertung nur auf eine Komponente bezüglich des Kupfers zu stützen. Damit wurde in Kauf genommen, dass bei der Charakterisierung der Probe etwaige zusätzliche Komponenten weiterer Cu-Phasen der CuInS₂-Schicht zugeordnet werden und so im Gibbs'schen Phasendreieck (Abb. 4.4) eine zu kupferreiche und schwefelarme Komposition der Schicht suggeriert wird.

In der Darstellung ist unterschieden zwischen Schichten, die zumindest ein schwach ausgeprägtes LEED-Bild aufwiesen und solchen, die keinerlei LEED zeigten.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und um gleichsam einen Eindruck über die zu erwartenden Abweichungen zu erhalten, sind zwei Schichten dargestellt, die bei identischen Wachstumsparametern (Tab. 4.1) abgeschieden wurden. Die Reproduzierbarkeit bleibt bei gleichen Abscheidungsbedingungen mit einem abgeschätzten relativen Fehler von etwa 15 % der ermittelten Position im Phasendreieck hinter den Erwartungen zurück, so dass sich die Suche nach geeigneten Abscheidungsparametern kaum an parameter-abhängigen Trends orientieren ließ.

Die Auswertung zeigt, dass die überwiegende Mehrzahl der präparierten Schichten, unabhängig von einem vorhandenen LEED-Bild, eine metallische Indium-Komponente aufweist, obwohl die Schichten nach Anpassung mit einer Kupfer-Komponente eine kupferreiche und schwefelarme Komposition aufweisen. Auch variierte die Qualität der in den LEED-Bildern beobachteten Struktur und somit die der geordneten Oberflächenstruktur der gewachsenen Schicht stark (Abb. 4.5).

Dabei zeigen sich die Reflexe mit der für Chalkopyrit typischen, sechszähligen Symmetrie [Metz1997], allerdings überlagert von einem diffusen Untergrund, der bei Schichten mit metallischer Indium-Komponente entsprechend das Gesamtbild dominiert. Schichten, für die keine metallische Indium-Komponente nachgewiesen werden konnte, zeigten sich näher am Idealpunkt einer stöchiometrischen Zusammensetzung, wobei sich in den LEED-Bildern Hinweise auf eine facettierte Oberfläche zeigten.

Aufgrund dieser Beobachtungen ließ sich vermuten, dass es einen von den Wachstumsparametern unkontrollierten Faktor gab, der maßgeblich die Abscheidung der Schichten beeinflusste, wobei eine gezielte und reproduzierbare Zusammensetzung der Probe gestört wurde.

Die im Folgenden nun exemplarisch im Detail vorgestellte Probe CIS167 (im Phasendiagramm mit **D** gekennzeichnet) wurde unter den in **Tabelle 4.2** zusammengestellten Wachstumsparametern präpariert.

Tab. 4.1: Wachstumsparameter-Set der identisch präparierten Schichten (■,C).

T_{Indium}	= 800 °C
T_{Kupfer}	= 1170 °C
T_{Silizium}	= 300 °C
P_{TBDS}	= $5 \cdot 10^{-4}$ mbar
t_{Wachstum}	= 60 min

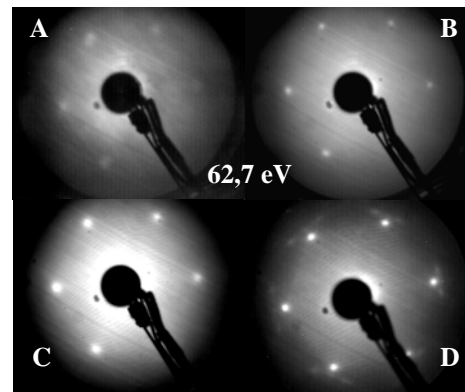


Abb. 4.5: Exemplarische Übersicht beobachteter LEED-Bilder verschiedener Schichten.

Tab. 4.2: Wachstumsparameter-Set der vorgestellten Schicht CIS167 (**D**).

T_{Indium}	= 750 °C
T_{Kupfer}	= 1175 °C
T_{Silizium}	= 525 °C
P_{TBDS}	= $9 \cdot 10^{-4}$ mbar
t_{Wachstum}	= 30 min

Die XP-spektroskopische Untersuchung zeigt keinerlei Hinweis auf Kohlenstoffkontaminationen (**Abb. 4.6**), was im Hinblick auf den verwendeten Kohlenstoff enthaltenden, organischen Precursor TBDS von besonderem Interesse ist. Offenbar bleibt ein Einbau von kohlenstoffhaltigen Precursor-Bruchstücken unterhalb der PES-Nachweisgrenze.

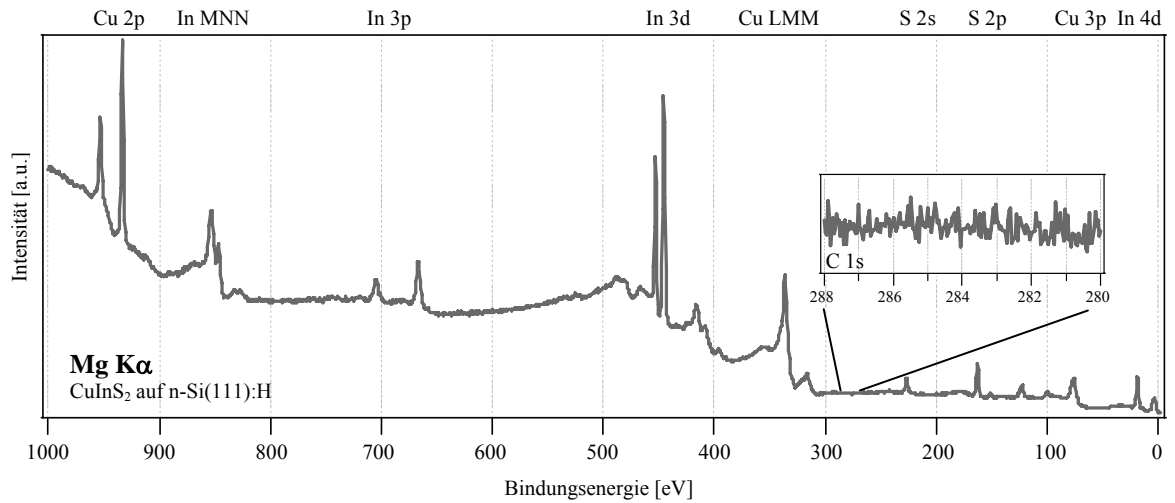


Abb. 4.6: Übersichtsspektrum (XPS) der auf n-Si (111):H abgeschiedenen CuInS₂-Schicht der Probe CIS167 und der vergrößerte Ausschnitt der Region des Kohlenstoff-Hauptpeaks.

Die Auswertung der Detailspektren der Cu 2p, In 3d und S 2p Regionen (**Abb. 4.7**) ergaben Stöchiometrie- und Molekularitätsfaktoren von $\Delta s = -0,57$ bzw. $\Delta m = 0,78$. Dies indiziert nach **Tabelle 2.9** eine schwefelarme, kupferreiche Schicht.

Aus der Lage der dominanten Auger-Elektronen-Peaks der Cu LMM- bzw. In MNN-Auger-Elektronen und der korrespondierenden Kupfer- bzw. Indium-Hauptpeaks wurden die Augerparameter abgeleitet. Dabei konnten für Cu LMM zwei Anteile identifiziert werden, was zu zwei Augerparametern $\alpha_{Cu,1} = 1849,5$ und $\alpha_{Cu,2} = 1850,9$ führt, die jeweils epitaktisch gewachsenem, kupferreichem Kupferindiumdisulfid bzw. Kupfersulfid, sowie polykristallinem Kupfer zugeordnet werden können (**Tab. 2.8**).

Der Indium-Augerparameter von $\alpha_{In} = 852,3$ kann sowohl auf epitaktisches, nahstöchiometrisches wie auch kupferreiches, polykristallines Kupferindiumdisulfid hinweisend interpretiert werden.

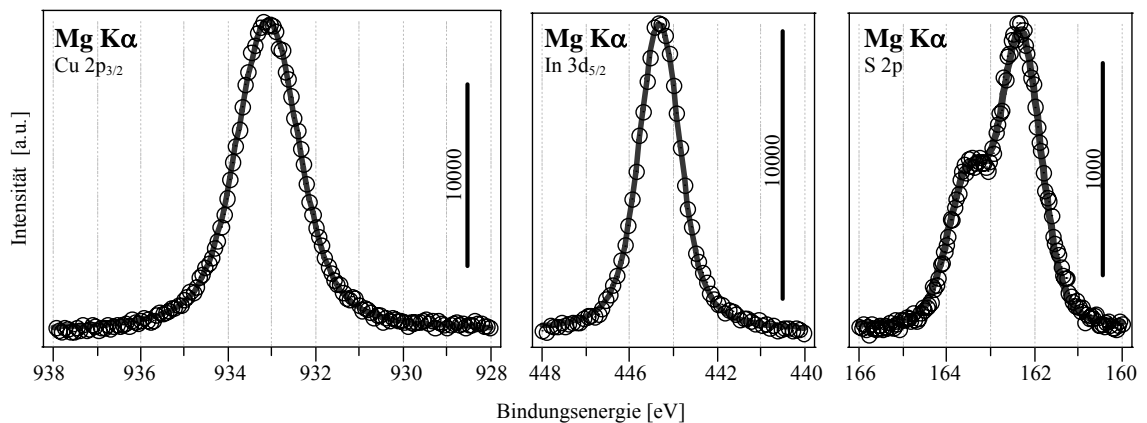


Abb. 4.7: Detailspektren (XPS) der Kupfer-, Indium- und Schwefel-Hauptpeaks der auf n-Si (111):H abgeschiedenen CuInS₂-Schicht (Probe CIS167).

In den UP-Spektren (**Abb. 4.8**) lässt sich durch Extrapolation ein Valenzbandmaximum von $VBM = 1,0 \text{ eV}$ bestimmen. Dies liegt deutlich oberhalb des bei einem stöchiometrischen Wachstum zu erwartenden Wertes von etwa $0,75 \text{ eV}$, was auf eine n-Dotierung und damit eher auf eine indiumreiche Schicht als eine kupferreiche Schicht schließen lässt. Zusätzlich erkennt man eine Fermikante, wie sie sich bei metallischen Proben zeigt.

In den LEED-Aufnahmen (**Abb. 4.9**) zeigen sich neben den Reflexen der präparierten Schicht mit einer sechszähligen Symmetrie zusätzliche Reflexe. Diese Reflexe weisen ebenfalls eine sechszählige Symmetrie auf und laufen bei steigender Elektronenenergie den Reflexen der Schicht von innen nach außen entgegen. Sie deuten darauf hin, dass die auf der (111)-Substratfläche aufwachsende (112)-Fläche der Kupferindiumdisulfid-Schicht facettiert ist (**Kapitel 2.5**).

Durch eine Verlaufsbestimmung der Reflexe über der Elektronenenergie lassen sich die Punkte extrapolieren (**Abb. 4.9, rechts**), an denen sich die Facetten-Reflexe einerseits im Ursprung befinden und andererseits mit denen der Schicht überlagern. Mittels Gleichungen (2.44) – (2.46) kann der Winkel α zwischen den Facetten und der Wachstumsoberfläche (112) bestimmt werden (**Kapitel 2.5**).

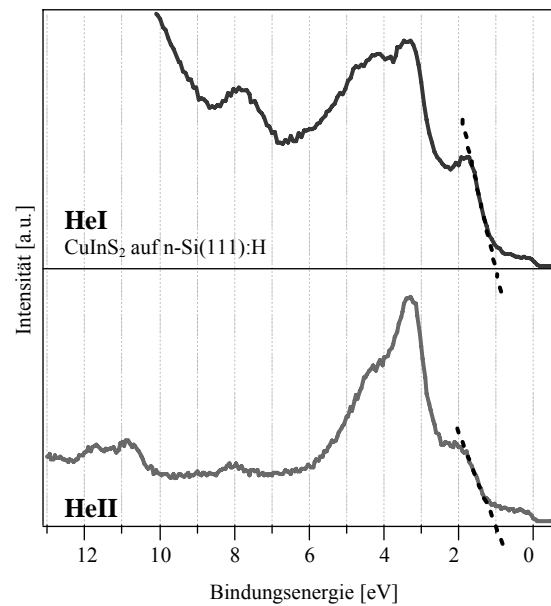


Abb. 4.8: Valenzbandspektrum (HeI und HeII) auf n-Si (111):H abgeschiedenen CuInS₂-Schicht (Probe CIS167).

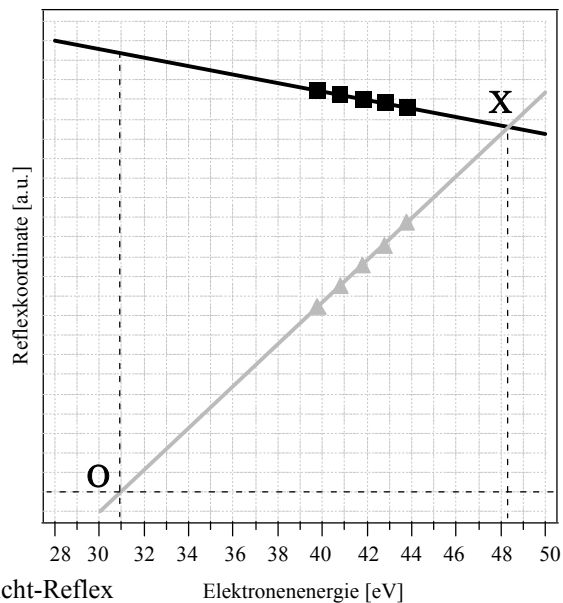
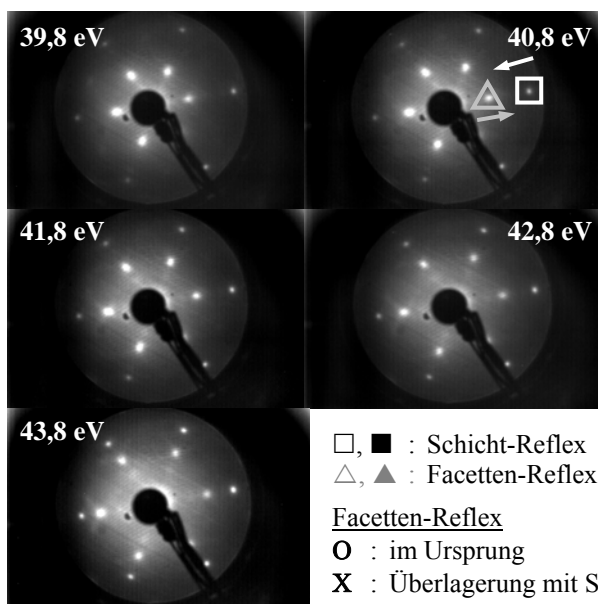


Abb. 4.9: LEED-Aufnahmen mit durchlaufenden Facetten-Reflexen sowie das daraus abgeleitete Diagramm zur Bestimmung der Winkels zwischen Facetten und (112)-Oberfläche.

Dabei ergibt sich für die im LEED beobachteten Facetten:

$$L = 2 \cdot \left(\frac{2\pi}{\sqrt{\frac{150}{48,2\text{eV}}}} - \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{150}{31,2\text{eV}}}} \right) = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$$

und $|a_{112}^*| = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$

daraus folgt:

$$\arctan \alpha = \left(\frac{1,7}{1,4} \right) = 50,9^\circ$$

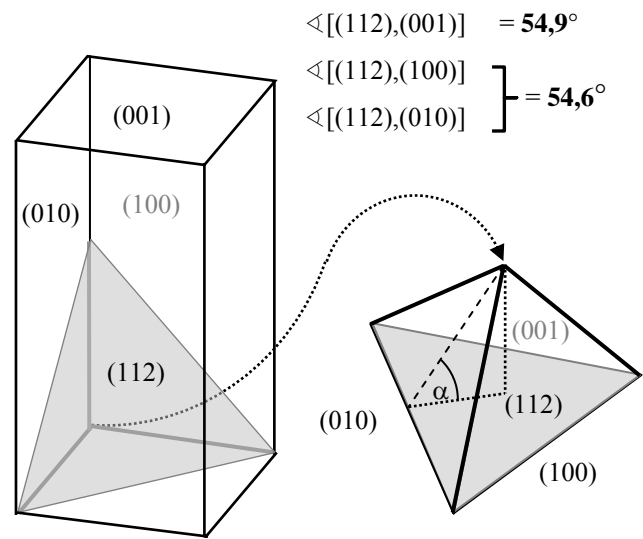


Abb. 4.10: Darstellung der (112)-Wachstumsfläche als Schnitt durch die tetragonale Einheitszelle und von Seitenflächen, die die Facettenflächen bilden.

Der bestimmte Winkel von $50,9^\circ$ der Facettenflächen zur Wachstumsfläche (112) passt bei einem abgeschätzten Fehler von $2,5^\circ$ größenordnungsmäßig zu den Winkeln, die die (100)-, (010)- und (001)-Flächen mit der (112)-Fläche einschließen (**Abb. 4.10**). Daraus ergibt sich das Bild einer facettierten Oberfläche, die eben genau durch diese drei Oberflächen der Einheitszelle gebildet wird.

Nach dem Ausschleusen wurde die Probe *ex situ* mittels SEM und EDX untersucht. Auf dem SEM-Bild der Probe CIS167 (**Abb. 4.11**) ist neben der abgeschiedenen, rauen CIS-Schicht (**I**) eine ausgedehnte Fläche einer zweiten Phase (**II**) zu erkennen, die deutlich sichtbar bis zu 60 nm in das Substrat hineinreicht. Diese glatten Flächen weisen gerade, im Winkel von ca. 60° bzw. 120° verlaufende Grenzen auf und bedecken etwa 30 % der Oberfläche (**Abb. 4.12**). Mittig in diesen Flächen lassen sich glatte, bisweilen stufenförmig anmutende Erhöhungen erkennen.

Die Dicke der abgeschiedenen Schicht beträgt $45 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$, womit sich eine Wachstumsgeschwindigkeit von $0,25 \text{ \AA/s} \pm 0,08 \text{ \AA/s}$ ergibt. Dies entspricht nur etwa einem Viertel der Wachstumsgeschwindigkeit, die mittels MBE unter Verwendung einer Schwefel-Knudsen-Zelle auf demselben Substrat erzielt wurde [Calv2002].

Eine dreieckige Vertiefung (**III**) lässt sich auf die Ätzprozesse bei der Substratpräparation zurückführen.

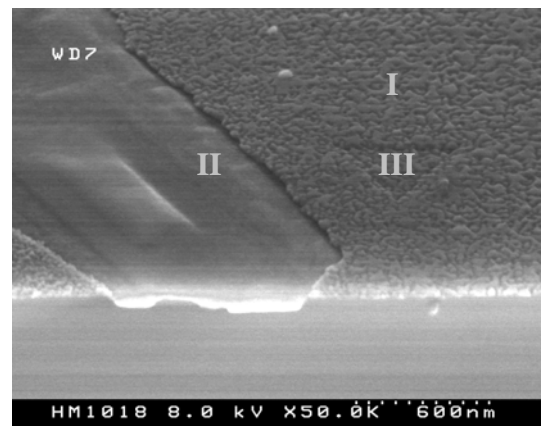


Abb. 4.11: SEM-Bild der auf n-Si (111):H abgeschiedenen CuInS₂-Schicht (Probe CIS167).

EDX-Untersuchungen an der im SEM-Bild erkennbaren Bereiche (I) und (II) zeigen, dass das abgeschiedene Kupfer größtenteils in den Bereichen (II) konzentriert ist (Abb. 4.12). **Abbildung 4.12** zeigt deutlich die dahingehend räumliche Verteilung von Kupfer, Indium und Schwefel auf der Oberfläche. Zu beachten ist dabei, dass in **Abbildung 4.12** die Intensität der Färbung nur innerhalb eines Bildes, also für ein untersuchtes Element, normiert ist. Somit kann kein quantitativer Eindruck des Verteilungsverhältnisses der unterschiedlichen Elemente zueinander direkt daraus abgeleitet werden.

EDX-Spektren der Bereiche (I) und (II), bestätigen diese Elementverteilung. Kupfer zeigt sich hauptsächlich im Bereich (II) und im Vergleich zu Bereich (I) mit einem um mehrere Zehnerpotenzen stärkeren Signal. Indium und Schwefel lassen sich dagegen neben dem weitaus geringeren Kupferanteil allein im Bereich (I) nachweisen (Abb. 4.13), so dass das Rauschen in den entsprechenden Bildern in den Bereichen (II) der **Abbildung 4.12** dem Untergrund zugeordnet werden kann. Das Substrat-Element Silizium zeigt sich aufgrund der geringen Schichtdicken für beide Fälle in einer hohen Konzentration.

Bei den kupferhaltigen Domänen handelt es sich vermutlich um Kupfersilizid CuSi_x, von dessen Ausbildung bei Temperaturen oberhalb von 500 °C berichtet wird [Hong1994], [Naka1988]. Für eine Cu₂SiS₃-Ausbildung, wie sie bei Untersuchungen des initialen Wachstums postuliert wurde [Calv2002], ist das Schwefelangebot durch TBDS vermutlich zu gering. Die Ausbildung dieser zusätzlichen CuSi_x-Domänen konnte auch bei variierten Wachstumsparametern nicht unterbunden werden, ohne dass sich eine metallische Indium-Komponente in den XP-Spektren zeigte (Abb. 4.4).

Um zu überprüfen, ob das beobachtete LEED-Bild tatsächlich von einer womöglich facettierten Oberfläche der CuInS₂-Schicht stammt und nicht von den stark Kupfer enthaltenden Domänen, wurde in einem nächsten Schritt Kupfer auf Silizium abgeschieden.

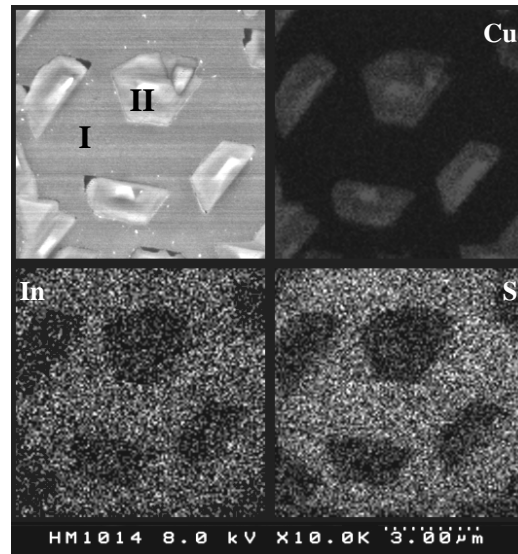


Abb. 4.12: Oben links, SEM-Bild sowie EDX-Bilder der auf n-Si (111):H abgeschiedenen CuInS₂-Schicht (Probe CIS167).

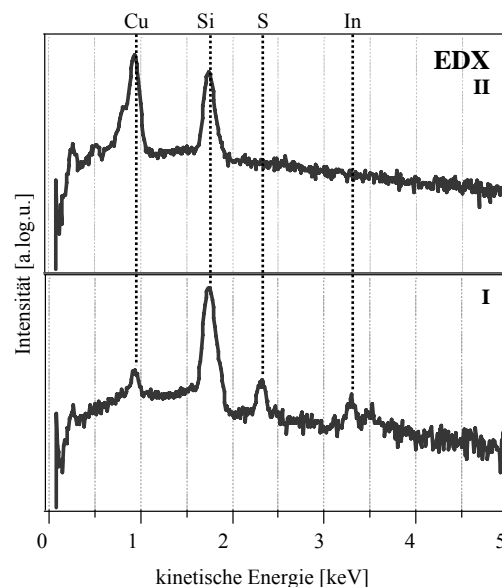


Abb. 4.13: EDX-Spektren der Schicht CIS167 sowie einer Fläche.

4.1.3 Abscheidung von Cu auf Si (111)

Es wurde Kupfer auf ein gemäß **Kapitel 3.2.1.1** präpariertes Silizium-Substrat abgeschieden, um eine Referenzprobe zu erzeugen. Durch deren Untersuchung soll die Frage geklärt werden, ob das für Probe CIS167 (aus **Kapitel 4.1.2**) beobachtete LEED-Bild von Bereich (I) aus Kupfer, Indium und Schwefel oder von Bereich (II), der vornehmlich aus Kupfer besteht, herrührt. Dies gibt Aufschluss darüber, welche der beiden Domänen ein epitaktisch facettiertes Wachstum aufweist.

Die dabei verwendeten Wachstumsparameter (**Tab. 4.3**) stimmen in den entscheidenden Parametern der Kupfer-Quellentemperatur, Substrat-Temperatur sowie Wachstumszeit mit denen der Probe CIS167 überein. Der Vollständigkeit halber ist die Temperatur der nicht in Betrieb genommenen Indium-Quelle sowie der Hintergrunddruck während des Wachstumsprozesses ohne TBDS-Einlass angegeben.

Tab. 4.3: Wachstumsparameter bei der Abscheidung von Kupfer auf n-Si (111):H.

T_{Indium}	= (~ 110 °C)
T_{Kupfer}	= 1175 °C
T_{Silizium}	= 525 °C
P_{TBDS}	= ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar)
t_{Wachstum}	= 30 min

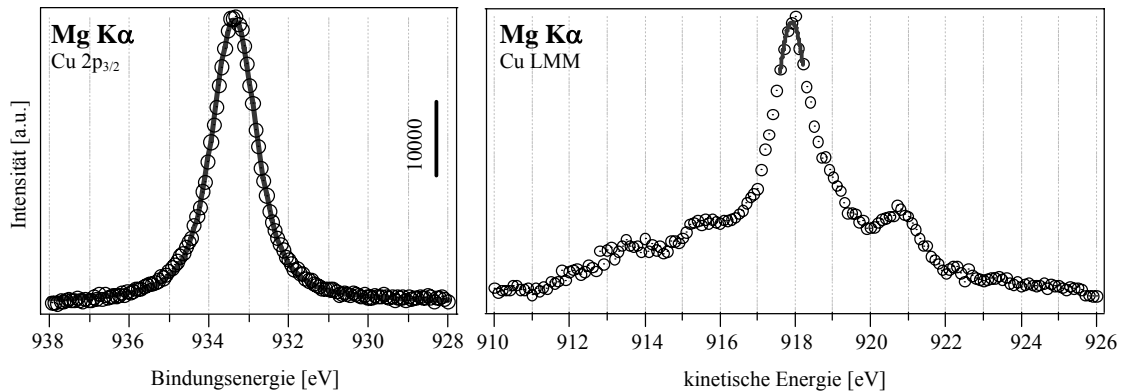


Abb. 4.14: XP-Detailspektren der Cu 2p- und Cu LMM-Region nach halbstündiger Abscheidung von Kupfer auf dem Wasserstoff-terminierten Silizium-Substrat.

Der aus den XP-Detailspektren (**Abb. 4.14**) bestimmte Augerparameter von $\alpha_{\text{Cu}} = 1851,3$ weist nach **Tabelle 2.8** auf eine nahezu reine Kupferschicht hin und liegt damit nur geringfügig höher als der für Probe CIS167 bestimmte zweite Kupfer-Augerparameter $\alpha_{\text{Cu},2} = 1850,9$.

Das HeI-Valenzbandspektrum der abgeschiedenen Schicht zeigt, wie zu erwarten, eine deutliche Fermikante sowie den typischen dominanten Cu-Zustand bei etwa 3,5 eV (**Abb. 4.15**).

Bei einer im Hinblick auf die Fermikanten erfolgenden Anpassung der Valenzbandspektren dieser Schicht und Probe CIS167 (**Abb. 4.15 a**) lässt sich ein Differenzspektrum bilden, indem man das so angepasste Spektrum der abgeschiedenen

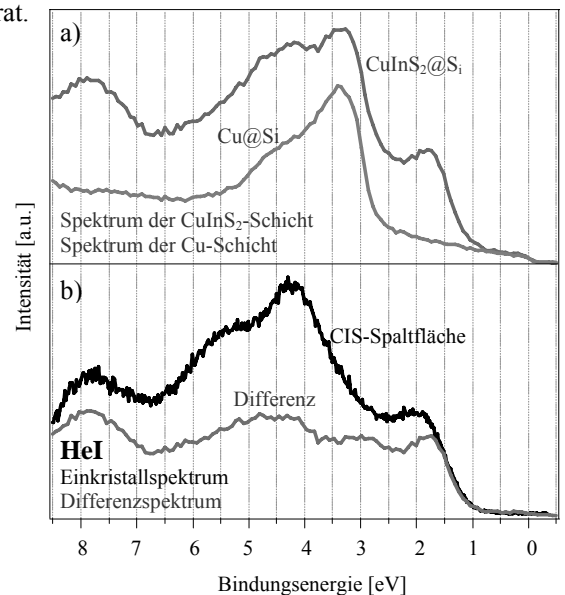


Abb. 4.15: a) Valenzbandspektrum (HeI) der CuInS₂-Schicht (Probe CIS167) und des auf Silizium abgeschiedenen Kupfers mit an die Fermikante von CIS167 angepasster Intensität b) Differenzspektrum aus diesen beiden sowie das Spektrum einer CIS-Spaltfläche.

Kupferschicht von dem der Probe CIS167 abzieht. Im Differenzspektrum ist dann die Fermikante eliminiert (**Abb. 4.15 b**). Weiterhin zeigt ein Vergleich mit dem Valenzbandspektrum, aufgenommen bei gleicher Anregungsenergie an einer (112)-Spaltfläche eines CuInS₂-Kristalls, dass die charakteristischen Zustände von CuInS₂ in dem Differenzspektrum in ihren Lagen zu identifizieren sind.

Dies ist ein weiteres qualitatives Indiz dafür, dass die abgeschiedene Schicht Kupfer auf dem Silizium-Wafer hinreichend gut die Komposition des Bereichs (II) reproduziert hat, die mittels SEM und EDX an der Probe CIS167 nachgewiesen wurde.

Eine Untersuchung mittels LEED zeigt keine erkennbare Struktur (**Abb. 4.16**), die mit der bei gleicher Elektronenenergie beobachteten LEED-Bildern der Probe CIS167 vergleichbar wäre. Eine Abscheidung von Kupfer auf Silizium führt also nicht zu einem nachweisbaren, geordneten Wachstum.

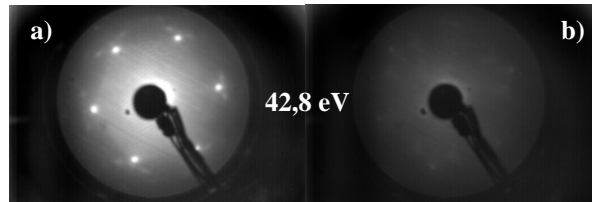


Abb. 4.16: LEED-Aufnahme der CuInS₂-Schicht (Probe CIS167) (a) und dem auf Silizium abgeschiedenen Kupfer (b).

4.1.4 Zusammenfassung

Es zeigt sich, dass mittels TBDS epitaktisches Wachstum von CuInS₂ auf Wasserstoff-terminiertem Silizium (111) erreichbar ist. Jedoch lässt sich unabhängig von den Wachstumsparametern die gleichzeitige Ausbildung einer metallischen Indium-Phase bzw. kupferreicher Domänen nicht verhindern.

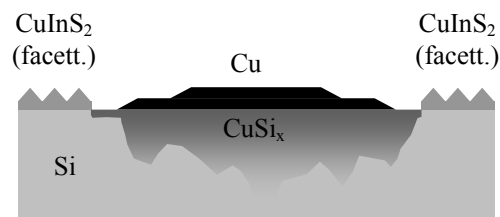


Abb. 4.17: Modell der Schicht CIS167.

Da, wie auf den SEM-Bildern deutlich erkennbar, die kupferreichen Domänen in das Substrat hineinreichen und sich bei einer EDX-Untersuchung dieser Domänen allein Kupfer und Silizium nachweisen lassen, liegt die Vermutung nahe, dass sie sich auf die Bildung von Kupfersilizid CuSi_x zurückführen lassen. Die metallische Natur von Kupfersilizid erklärt zudem die Fermikante (**Abb. 4.8** und **Abb. 4.15**). Dennoch könnte sich auch nach dem initiellen Wachstum Kupfer auf der CuSi_x-Phase abgeschieden haben. Der aus den XP-Spektren der Probe CIS167 abgeleitete Augerparameter von $\alpha_{\text{Cu},2} = 1850,9$ stützt diese Vermutung, da er in einem Bereich liegt, der sowohl auf einem dem CuS ähnlichen Oxidationszustand wie auch auf eine reine Kupferschicht hinweist (**Tab. 2.8**). Die konkurrierende Bildung von CuInS₂ und CuSi_x wird durch die Reaktivität des Kupfers mit dem Substratmaterial Silizium bestimmt, die offenbar signifikant höher ist, als die der ablaufenden TBDS-Reaktion (Gleichung (2.11)), die den Schwefel für die Bildung der CuInS₂-Phase bereitstellt. Dies führt letztlich auch zu der beobachteten Wachstumsgeschwindigkeit von etwa 0,25 Å/s der CuInS₂-Schicht, die ca. 25 % der entspricht, die mit MBE-Verfahren auf Wasserstoff-terminierten Silizium (111) erzielt wurde [Calv2002].

Aus dem Vergleich der LEED-Untersuchungen der unter **Kapitel 4.1.2** und **Kapitel 4.1.3** beschriebenen Schichten zeigt sich, dass, während die CuSi_x-Cu-Domänen keinerlei epitaktisches Wachstum aufweisen, die aufwachsende CuInS₂-Schicht dagegen epitaktisch und facettiert aufwächst (**Abb. 4.17**). Die Facettenflächen lassen sich dabei mit den (100), (010) und (001)-Flächen der Einheitszelle von CuInS₂ identifizieren (**Abb. 4.10**). Insgesamt erweist sich damit Silizium als Substratmaterial für ein GSMBE-Verfahren, das TBDS als Precursor verwendet, als ungeeignet. Deshalb wurde in den weiteren Versuchen GaAs verwendet.

4.2 CuInS₂ auf Galliumarsenid

Da sich Si(111), wie unter **Kapitel 4.1** dargelegt, in einem GSMBE-Verfahren mit TBDS als organischem Schwefel-Precursor nicht als Substrat für die Präparation von glatten, epitaktischen CuInS₂-Proben eignet, wurde im Folgenden zu Galliumarsenid als Substratmaterial gewechselt. Dadurch wird die problematische Reaktion von Kupfer mit dem Substratmaterial Silizium unter Bildung von Kupfersilizid verhindert. Die Einheitszelle von GaAs ist größer als die von Silizium, wobei jedoch auch hier die Gitterfehlانpassung zwischen GaAs und CuInS₂ bei etwa 2 % liegt (**Abb. 2.17**). Für die Abscheidung von CuInS₂ standen (100)- und (111)-orientierte GaAs-Substrate zur Verfügung, welche mit unterschiedlichen Methoden nasschemisch präpariert wurden (**Kapitel 3.2.1.2** und **3.2.1.3**). Die GaAs-Oberflächen werden im Gegensatz zum Siliziumsubstrat nach Abschluss der Vorpräparation schwefelpassiviert.

4.2.1 CuInS₂ auf GaAs (111)A

Im Gegensatz zu dem Elementhalbleiter Silizium existieren für den Verbindungshalbleiter zwei (111)-Oberflächen mit unterschiedlichen Terminierungen. Die Terminierungen werden dabei je nach dem Element benannt, das die oberste Lage bildet. Die Ga-terminierte Seite wird mit GaAs (111)A, die As-terminierte entsprechend mit GaAs (111)B bezeichnet. In diesem Kapitel wird zunächst exemplarisch eine auf der Ga-terminierten Seite abgeschiedene CuInS₂-Schicht vorgestellt. **Kapitel 4.2.2** widmet sich daran anschließend der Abscheidung auf der As-terminierten (111)-Oberfläche von Galliumarsenid.

4.2.1.1 Charakterisierung des GaAs(111)A-Substrates

Nachdem das Substrat, wie unter **Kapitel 3.2.1.3** beschrieben, nasschemisch präpariert und in das UHV-System eingeschleust wurde, erfolgte die Charakterisierung mittels LEED, XPS sowie UPS (**Abb. 4.18 – 4.21**). Nach einem anschließenden Heizen (**Kapitel 3.2.2.1**) wurden LEED- und PES-Untersuchungen wiederholt (**Abb. 4.18 – 4.21**). **Abbildung 4.18** zeigt das

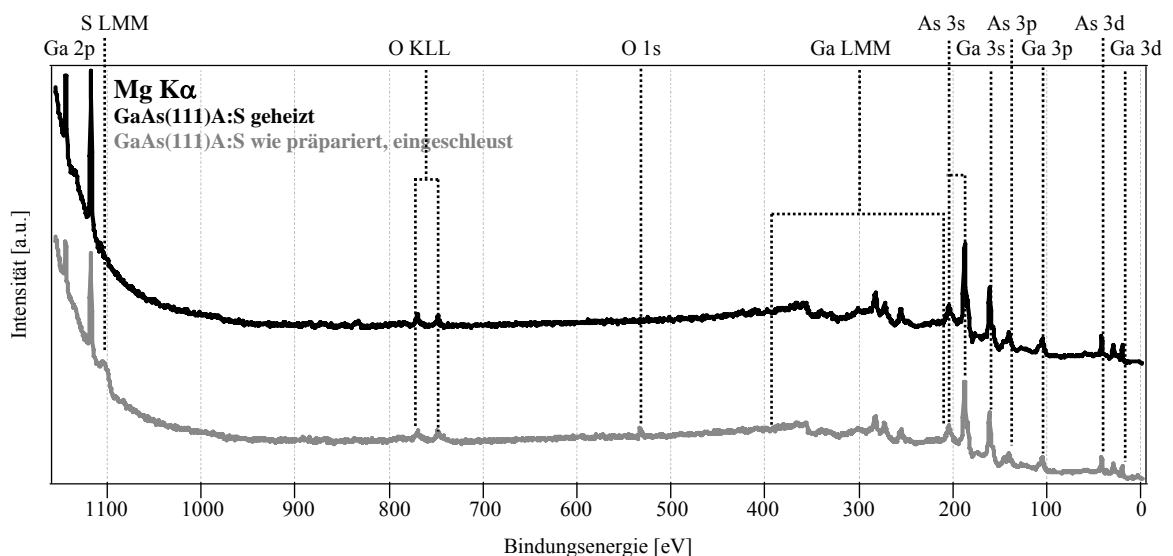


Abb. 4.18: XPS-Übersichtsspektrum des nasschemisch präparierten GaAs(111)A-Substrates unmittelbar nach dem Einschleusen und nach 30 minütigem Heizen bei 550 °C.

XP-Übersichtsspektrum des GaAs(111)A-Substrates unmittelbar nach der nasschemischen Präparation und nach einem 30 minütigem Heizen auf 550 °C.

Die S 2p-Hauptlinie fällt in den Bereich, der Ga 3s- und As 3p-Linien dominiert wird, so dass eine Änderung aufgrund des Heizens nur schwer auszumachen ist. Dagegen lässt sich im Bereich von 1100 eV erkennen, dass die Augerlinien S LMM nach dem Heizen nicht mehr nachzuweisen sind.

Man erkennt eine allgemeine Intensitätszunahme der Gallium- und Arsen signale nach dem Heizen. Dabei ändert sich das Intensitätsverhältnis der Hauptlinien (Abb. 4.19) von Gallium und Arsen von $I_{\text{Ga}}/I_{\text{As}} = 9,1$ zu 12,9, was einer Erhöhung um etwa 40 % entspricht. Dies ist vermutlich auf ein durch das Heizen nahe der später verwendeten Wachstumstemperatur hervorgerufenenes Aufbrechen der GaAs-Bindungen und auf den Verlust von Arsen zurückzuführen. Eine geringe anfängliche Sauerstoffkontamination des ungeheizten GaAs(111)A-Substrates ist nach dem Heizen verschwunden (Abb. 4.18). Diese lässt sich auf die für die Schwefel-Terminierung genutzte wässrige Ammoniumsulfidlösung zurückführen [Lebe2003].

Die UP-Spektren (Abb. 4.20) dokumentieren eine starke Veränderung durch das Heizen des Substrates. Das Valenzbandmaximum, das sich aus den HeI- und HeII-Spektren ablesen lässt, verschiebt sich von 1,1 eV im ungeheizten Fall zu 0,5 eV nach dem Heizen. Außerdem lassen sich im HeII-Spektrum die HeII β -Satelliten des Ga 3d-Zustandes sowie einer dazugehörigen, chemisch verschobenen Komponente identifizieren, von denen jedoch nach dem Heizen allein der scharfe Galliumsatellit zu erkennen ist. Dies ist durch das temperaturbedingte Ablösen der Schwefelbedeckung zu deuten. Nach dem Heizen zeigt sich das HeII-Spektrum, von dem dominierenden Einfluss der Schwefel-Passivierung befreit, so dass sich zusätzlich der HeII γ -Satellit des Ga 3d-Zustandes klar abhebt.

Aufgrund der über den Akzeptanzwinkel (ca. 10°) integrierten Spektren lassen sich verschiedene Zustände über die GaAs-Bandstruktur [Land1984], [Sas1967] als den Hochsymmetriepunkten L und X zugehörig identifizieren. Dabei dominieren die L-Anteile, da es sich bei der (111)-Richtung um die Symmetrieachse durch den L-Punkt handelt.

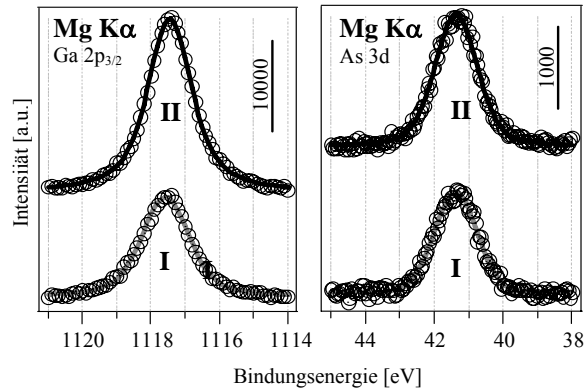


Abb. 4.19: Detailspektren der Ga- und As-Hauptpeaks des nasschemisch präparierten GaAs(111)A-Substrates unmittelbar nach dem Einschleusen (I) und nach 30 minütigem Heizen bei 550 °C (II).

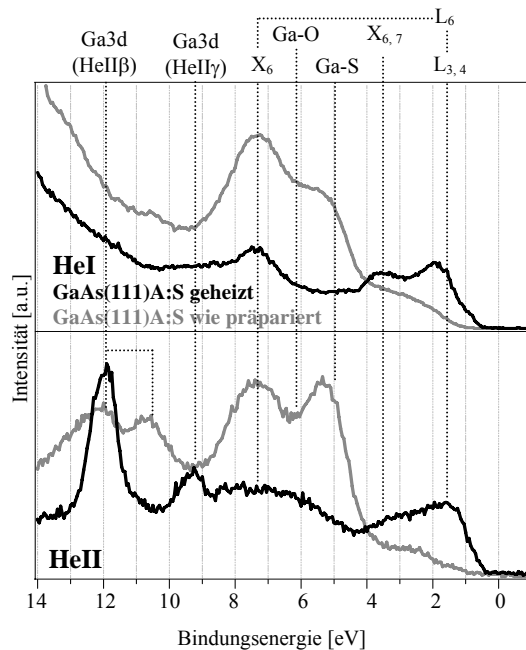


Abb. 4.20: UP-Valenzbandspektren (HeI und HeII) des nasschemisch präparierten GaAs(111)A unmittelbar nach dem Einschleusen und nach 30 minütigem Heizen bei 550 °C.

Der der Ga-S-Bindung zuzuordnende Zustand ist nach dem Heizen verschwunden, was die Vermutung nahe legt, dass die S-Bindungen zu den Ga-Atomen gänzlich aufgebrochen wurden und das GaAs-Substrat ohne Schwefelbedeckung vorliegt. Dies wird durch die S LMM Augerlinien im XP-Spektrum, die ebenfalls nach dem Heizen verschwunden sind, gestützt.

Das LEED-Bild (Abb. 4.21) des ungeheizten Substrates zeigt scharfe Reflexe geringer Ausdehnung vor einem hellen Hintergrund, der erst nach dem Heizprozess verschwunden ist. Nach dem Heizen zeigen sich die Reflexe in einer sechszähligen Symmetrie kontrastreich mit einer 2x2-Überstruktur, wie sie von der Oberflächen-Rekonstruktion der Ga-Atome an der Ga-terminierten Seite bekannt ist [Habe1990], [Tong1984]. Die so präparierte Oberfläche der Substrate wurde für die nachfolgend beschriebene Abscheidung von CuInS₂ benutzt.

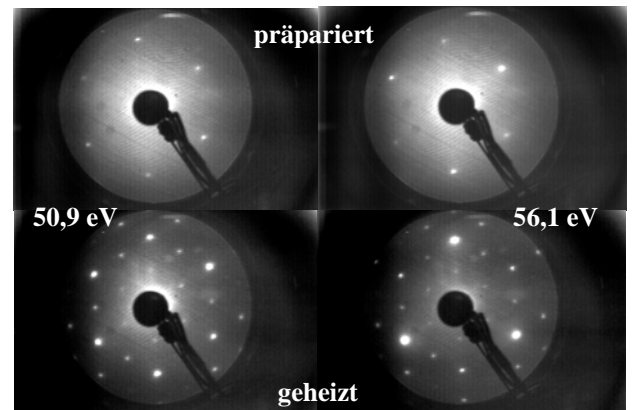


Abb. 4.21: LEED des nasschemisch präparierten GaAs(111)A bei unterschiedlichen Anregungsenergien vor und nach Heizen auf 550 °C.

4.2.1.2 Abscheidung von CuInS₂ auf GaAs (111)A mittels TBDS

Nachdem das GaAs(111)A-Substrat, wie in **Kapitel 3.2.1.3** beschrieben, nasschemisch präpariert und anschließend im UHV-System für 30 min auf 550 °C geheizt wurde, erfolgte die Abscheidung gemäß **Kapitel 3.2.2**. **Tabelle 4.4** zeigt die zugehörigen Wachstumsparameter.

Abbildung 4.22 zeigt das Übersichtsspektrum der Probe bei Anregung mit der Mg K α -Röntgenquelle sowie den vergrößerten Bereich, in dem der C1s-Hauptpeak zu erwarten ist. Letzterer ist

Tab. 4.4: Wachstumsparameter der auf GaAs(111)A abgeschiedenen Schicht.

T_{Indium}	= 775 °C
T_{Kupfer}	= 1125 °C
T_{Silizium}	= 450 °C
P_{TBDS}	= $9 \cdot 10^{-4}$ mbar
t_{Wachstum}	= 60 min

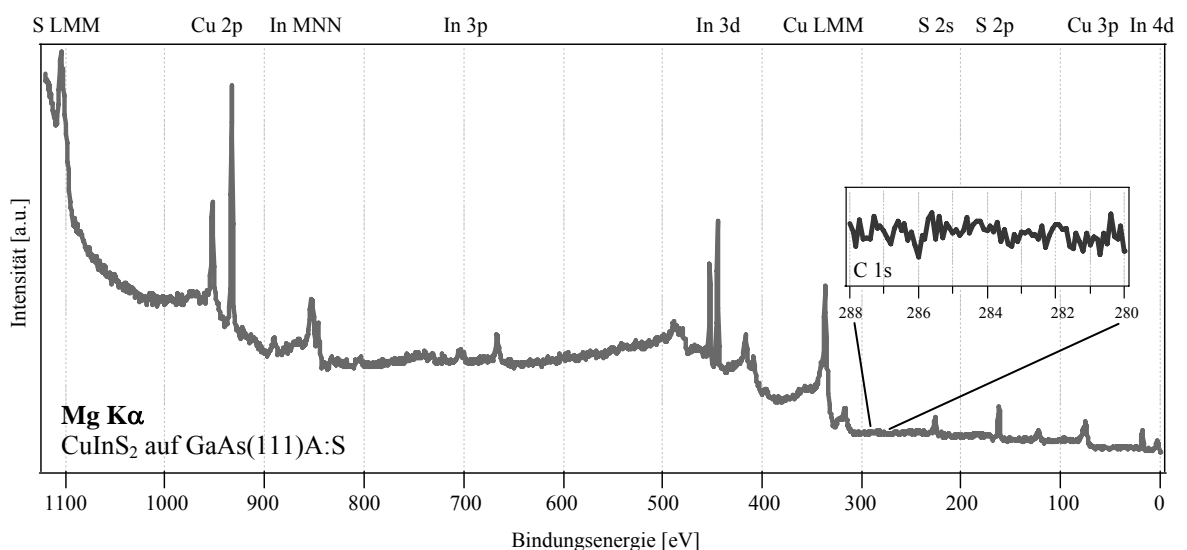


Abb. 4.22: Übersichtsspektrum (XPS) der auf GaAs(111)A:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht und der vergrößerte Ausschnitt der Region des Kohlenstoff-Hauptpeaks.

jedoch ebenso wie bei den abgeschiedenen Schichten auf Siliziumsubstraten (**Kapitel 4.1**) nicht zu beobachten. Dies zeigt, dass auch hier der Einbau des von dem im TBDS-Molekül gebundenen Schwefels zumindest innerhalb der Nachweisgrenze rückstandsfrei von Kohlenwasserstoffresten geschieht.

Auch zeigen sich keine der dominanten Peaks der Substratmaterialien Gallium und Arsen, was auf eine geschlossene, ausreichend dicke Schicht hindeutet. Eine eventuell sich ausbildende CuInGaS-Übergangsschicht lässt sich innerhalb der XPS-Informationstiefe von ca. 5 nm nicht nachweisen.

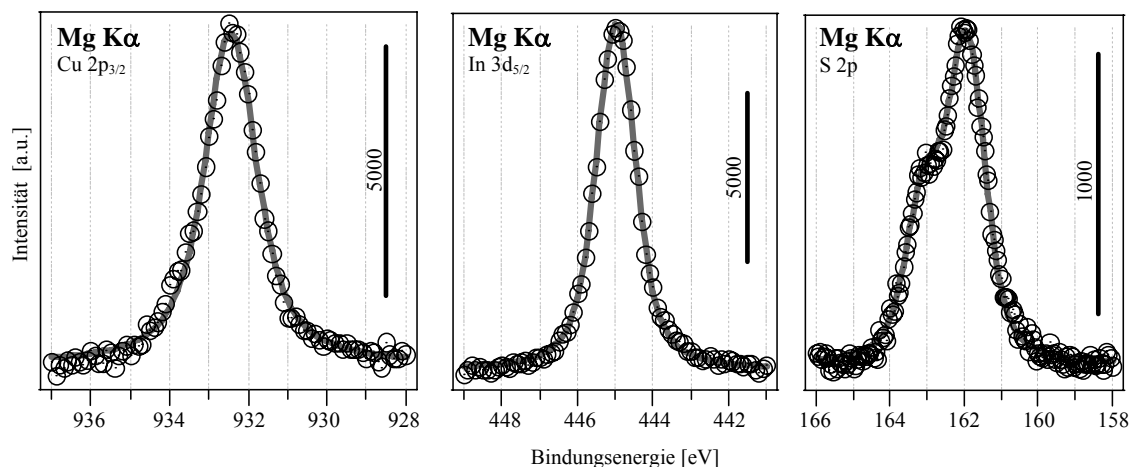


Abb. 4.23: Detailspektren (XPS) der Kupfer-, Indium und Schwefel-Hauptpeaks der auf GaAs(111)A:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

Die aus den Detailspektren (**Abb. 4.23**) der Cu 2p-, In 3d- und S 2p-Regionen, wie unter **Kapitel 2.4.3** beschrieben, abgeleiteten Stöchiometrie- und Molekularitätsfaktoren von $\Delta s = -0,42$ bzw. $\Delta m = -0,21$ weisen nach **Tabelle 2.9** auf eine schwefel- und kupferarme abgeschiedene CuInS₂-Schicht hin.

Die Augerparameter wurden zu $\alpha_{\text{Cu}} = 1849,1$ bzw. $\alpha_{\text{In}} = 852,3$ bestimmt und können entsprechend **Tabelle 2.8** mit indiumreichem bzw. nahstöchiometrischem CuInS₂ assoziiert werden, was mit der Interpretation der gefundenen Stöchiometrie- und Molekularitätsfaktoren korrespondiert.

In den UP-Spektren (**Abb. 4.24**) lassen sich die charakteristischen Valenzbandzustände des CuInS₂-Spektrums identifizieren [Sche1994], [Yama1996]. Bei 1,6 eV sind die antibindenden Cu 3d – S 3p-Zustände klar zu erkennen, während die bindenden Cu 3d – S 3p-Zustände bei 4,0 eV das Valenzband dominieren. Die nicht-bindenden Cu 3d Zustände liegen dicht neben letzteren bei 3,3 eV. Die bindenden In 5s – S 3p- Zustände zeigen sich bei etwa 7,6 eV. Zusätzlich zeigt sich im HeII-Spektrum der HeII β -Satellit des In 4d-Zustandes.

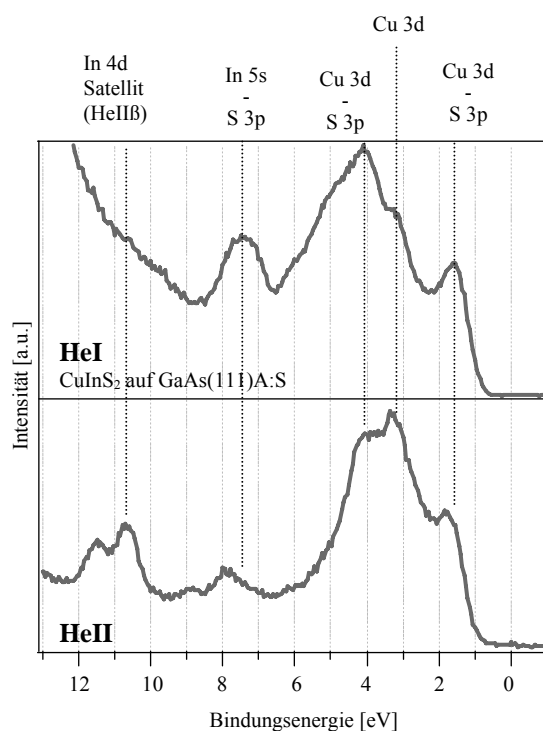


Abb. 4.24: Valenzbandspektrum (HeI und HeII) auf GaAs(111)A:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

Im Vergleich mit der auf Silizium abgeschiedenen Schicht zeigen sich, entsprechend den Erwartungen aufgrund der kupferreichen CuSi_x-Phase der Probe CIS167 und des indiumreichen Charakters dieser auf GaAs abgeschiedenen Schicht (**Abb. 4.8**), die Cu 3d-Zustände hier deutlich verringert. Die In-S-Bindungen sind dafür umso ausgeprägter. Eine metallische Komponente kann ausgeschlossen werden, da sich kein Anzeichen einer Fermikante findet.

Das Valenzbandmaximum wurde zu $E_{\text{VBM}} = 0,8 \text{ eV}$ ermittelt. Das passt zu dem bereits aus der Auswertung der XPS-Daten gewonnenen Eindruck einer indiumreichen, also n-dotierten CuInS₂-Schicht. Die Austrittsarbeit wurde durch Extrapolation an der Sekundärelektronenkante bestimmt und beträgt $W_f = 5,3 \text{ eV}$.

Das LEED-Bild der auf GaAs(111)A:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht zeigt Reflexe mit sechszähliger Symmetrie, die gegenüber denen des Substrates deutlich verbreitert sind (**Abb. 4.25, links**). Das Bild ist diffuser und kontrastärmer als das des Substrates. Weiterhin erkennt man zu den Hauptreflexen bei Variation der Elektronenenergie gegenläufige Spots, die auf Facetten hinweisen und deshalb entsprechend **Kapitel 2.5** hinsichtlich des Facettenwinkels ausgewertet wurden (**Abb. 4.25, rechts**).

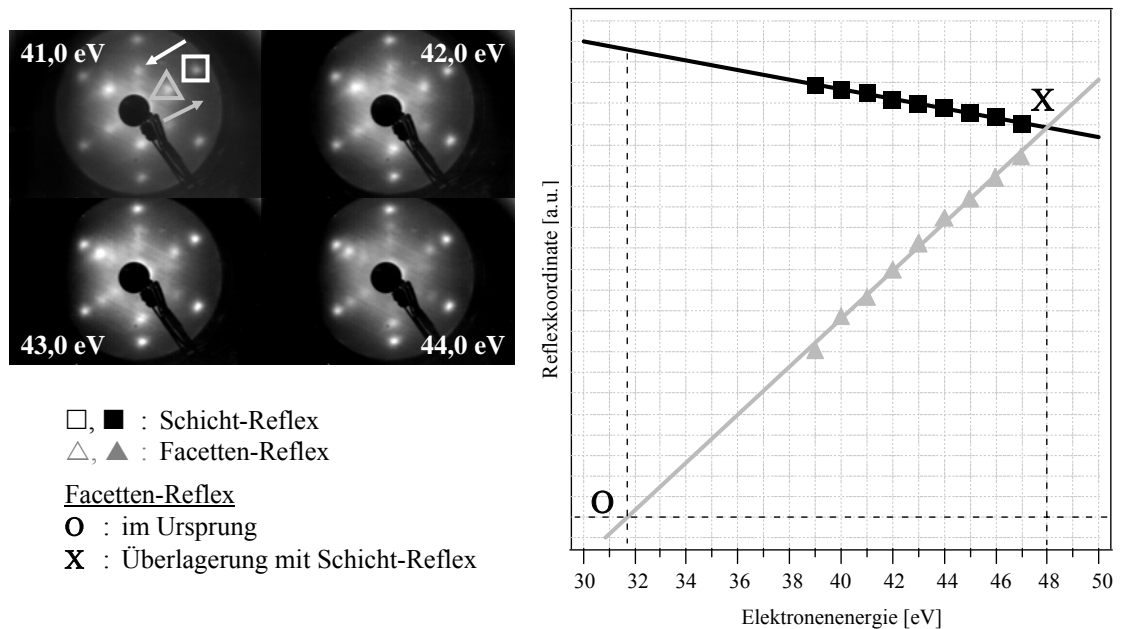


Abb. 4.25: LEED-Aufnahmen mit durchlaufenden Facetten-Reflexen sowie das daraus abgeleitete Diagramm zur Bestimmung der Winkels zwischen Facetten und (112)-Oberfläche.

Daraus ergibt sich über Gleichung (2.41) – (2.43) ein Winkel von $52,4^\circ \pm 2,5$. Dieser stimmt sehr gut mit dem Winkel von etwa $54,9^\circ$ bzw. $54,6^\circ$ überein, den die (001)-, (100)- sowie (010)-Flächen als Facettenflächen mit der (112)-Wachstumsfläche einschließen (**Abb. 4.10**).

4.2.1.3 Zusammenfassung

Die XPS- und UPS-Untersuchungen zeigen, dass auf der Galliumseite der GaAs(111)-Fläche eine nahstöchiometrische Schicht CuInS₂ mittels TBDS erfolgreich abgeschieden werden kann. Trotz Variation der Wachstumsparameter wurde bei allen Schichten eine starke

Facettierung der Oberfläche im LEED beobachtet. Aufgrund dieser Facettierung sind die auf GaAs(111)A abgeschiedenen Schichten CuInS₂ nicht für eine Bandstrukturuntersuchung mittels ARUPS geeignet, da für diese möglichst glatte Oberflächen erforderlich sind.

4.2.2 CuInS₂ auf GaAs (111)B

Nachdem eine Abscheidung von CuInS₂ auf GaAs(111)A, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, nur facettierten Oberflächen erbrachte, wurde in weiteren Versuchen die As-Terminierung der (111)-Oberfläche von Galliumarsenid als Substrat verwendet. Die nasschemische Präparation erfolgte wiederum in der in **Kapitel 3.2.1.3** beschriebenen Weise.

4.2.2.1 Charakterisierung des GaAs(111)B-Substrates

Nach dem Einschleusen wurde das Schwefel-passivierte GaAs(111)B-Substrat vor und nach dem unter **Kapitel 3.2.2.1** beschriebenem Heizen mittels PES und LEED charakterisiert.

Abbildung 4.27 zeigt die XP-Übersichtsspektren des ungeheizten sowie des geheizten GaAs(111)B-Substrates. Wie bereits bei der Präparation und dem anschließenden Heizen des GaAs(111)A-Substrates zu beobachten war, ist nach dem Heizen eine allgemeine Intensitätszunahme der Gallium- und Arsenpeaks zu beobachten, wobei sich hier ebenfalls das Intensitätsverhältnis um ca. 40 % zugunsten des Galliums verschob. Auch für GaAs(111)B zeigt sich ebenso wie für GaAs(111)A unmittelbar nach der Schwefelterminierung mittels der wässrigen Ammoniumsulfidlösung eine Sauerstoffkontamination, die sich jedoch durch das Heizen entfernen ließ.

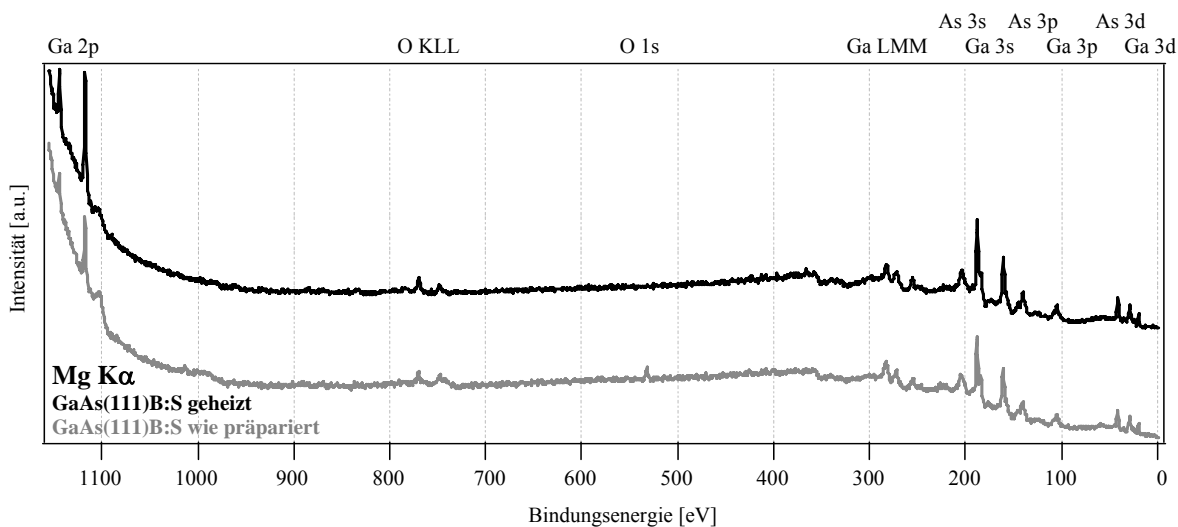


Abb. 4.27: XPS-Übersichtsspektrum des nasschemisch präparierten GaAs(111)B-Substrates unmittelbar nach dem Einschleusen und nach 60 minütigem Heizen bei 550 °C.

Die UP-Spektren (**Abb. 4.28**) zeigen nach dem Heizen ähnlich starke Veränderungen in der Valenzbandstruktur, wie sie bereits bei der GaAs(111)A-Oberfläche zu beobachten waren (**Abb. 4.20**). Obwohl sich die geheizte GaAs(111)B-Oberfläche im HeII-Spektrum weitgehend ähnlich zu dem geheizten GaAs(111)A-Substrat präsentiert und auch im HeI-Spektrum an Struktur gewonnen hat, weist sie im HeI-Spektrum noch deutliche Abweichungen zur geheizten GaAs(111)A-Probe auf (**Abb. 4.20**). Berücksichtigt man den höheren Wirkungsquerschnitt von Schwefel im Bereich der HeI-Energie gegenüber dem der

HeII-Energie (Abb. 3.6), so deutet dies darauf hin, dass der Schwefel im Gegensatz zur GaAs(111)A-Oberfläche selbst nach doppelt so langem Heizen nicht vollständig entfernt worden ist. Im Helium-II-Spektrum zeigt sich insbesondere nach dem Heizen wiederum die HeII β - und HeII γ -Satelliten der Ga 3d-Linie durch eine herausragende Schärfe vor dem Valenzbandspektrum.

Das Valenzbandmaximum wurde vor dem Heizen zu $E_{\text{VBM}} = 1,3 \text{ eV}$ bestimmt und verschiebt sich nach dem Heizen bis zu 0,4 eV.

Unmittelbar nach der Präparation war aufgrund der starken Schwefelbedeckung kein LEED-Bild des GaAs(111)B:S-Substrates zu beobachten. Erst nach einstündigem Heizen auf 550 °C zeichnete sich eine Struktur vor einem starken Hintergrund ab. Die Struktur zeigt eine mit der Elektronenenergie wechselnde dreizählige bzw. sechszählige Symmetrie, wie sie für die Zinkblende-Struktur des GaAs zu erwarten ist (Abb. 4.29). Im Vergleich zu dem zuvor präparierten und charakterisierten GaAs(111)A-Substrat (Abb. 4.21) weisen die LEED-Bilder einen weit geringeren Kontrast nach dem Heizen auf. Auch ist keine Überstruktur zu erkennen.

Dieses Verhalten kann auf die unterschiedliche Stärke der Schwefelbindung auf der Ga- und As-Seite der GaAs(111) Oberflächen zurückgeführt werden. Nach Ohno [Ohno1991] binden sich die Schwefelatome stärker an Ga-Atome als an die As-Atome. Sugiyama *et al.* [Sugi1993], [Sugi1993] konnten in diesem Zusammenhang zeigen, dass bei einer Schwefel-Passivierung von GaAs(111)A-Oberflächen, die Schwefelatome eine sogenannte „On-Top“-Position zu den Ga-Atomen einnehmen (Abb. 4.30, links). Für As-terminierte GaAs(111)B-Oberflächen ließ sich dagegen eine Lage nachweisen, die als „Exchange“-Position bezeichnet wird. Dabei wechseln das ursprünglich an einer „On-Top“-Position zum As-Atom gebundene S-Atom mit dem As-Atom den

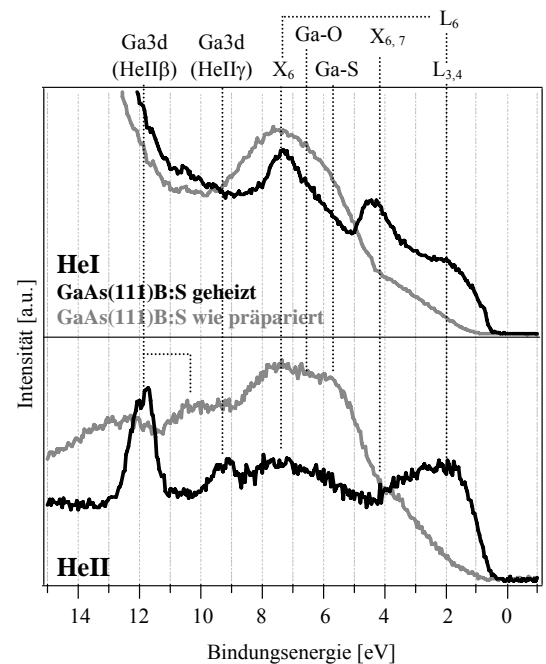


Abb. 4.28: UP-Valenzbandspektren (HeI und HeII) des nass-chemisch präparierten GaAs(111)B unmittelbar nach dem Einschleusen und nach 60 minütigem Heizen bei 550 °C.

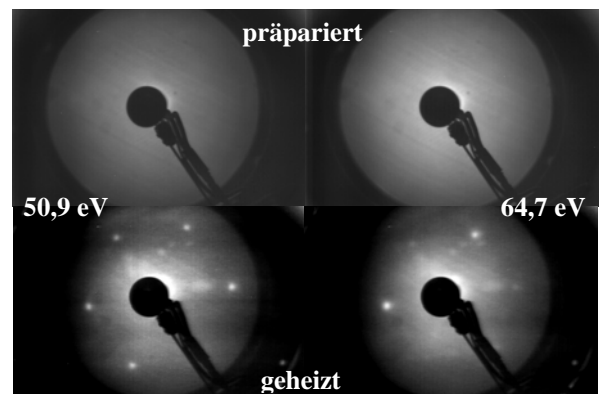


Abb. 4.29: LEED des nasschemisch präparierten GaAs(111)B bei unterschiedlichen Anregungsenergien vor und nach dem Heizen bei 550 °C.

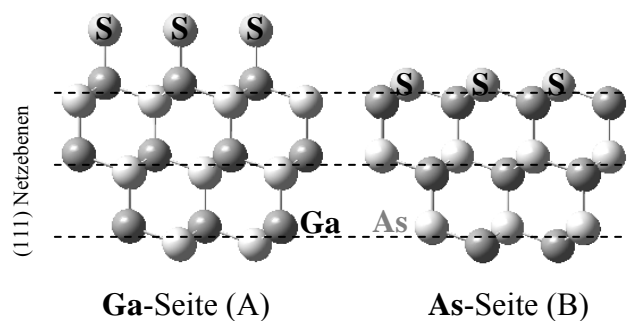


Abb. 4.30: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Schwefel-Passivierung der GaAs(111)-Oberflächen. Für die B-Seite befindet sich das dritte Gallium-Atom in der nicht dargestellten Lage hinter der abgebildeten.

Platz. Während das S-Atom die dreifach an Ga-Atome gebundene Position einnimmt, kann das nunmehr nur noch einfach an das S-Atom gebundene As-Atom mit weiteren S-Atomen an der Oberfläche Bindungen eingehen (**Abb. 4.30, rechts**).

Bei einem Heizprozess wird das Arsen dann mit dem überschüssigen Schwefel entfernt. Der Schwefel ist bei S-passivierten GaAs(111)-Oberflächen dementsprechend sowohl für die A- als auch für die B-Fläche an Ga-Atome gebunden. Allerdings ist die dreifache Bindung an das Ga-Atom im Fall der „Exchange“-Position an einer GaAs(111)B-Seite erheblich stärker als die einfache Bindung einer „On Top“-Position an einer GaAs(111)A-Seite [Ohno1991]. Dies führt dazu, dass sich die Schwefel-Passivierung bei Heizen auf übliche Wachstumtemperaturen von CuInS₂ (~ 500 °C) bei dem GaAs(111)A-Substrat gänzlich entfernen lässt, wogegen sie auf der B-Seite nicht vollständig entfernt werden kann. Die vom Schwefel befreiten „*dangling bonds*“ der Ga-Oberfläche bilden dann die von Ga-(111)-Oberflächen bekannte (2x2)-Rekonstruktion, auf der sich facettiertes CuInS₂-Wachstum zeigt (**Kapitel 4.2.1**). Eine, bei den für CuInS₂ angewendeten Wachstumtemperaturen auf der Oberfläche verbleibende Restbedeckung mit Schwefel der GaAs(111)B-Oberfläche, kann als unkritisch eingestuft werden, da der Schwefel für das aufzuwachsende Materialsystem CuInS₂ als Baustein fungiert. Daher wurde die GaAs(111)B-Oberfläche nur so lange geheizt, bis sich das in **Abb. 4.29** vorgestellte LEED-Bild zeigte. Es weist eine für die Epitaxie notwendige, grundsätzlich vorhandene Ordnung der Substratoberfläche nach.

4.2.2.2 Abscheidung von CuInS₂ auf GaAs(111)B mittels TBDS

Hinsichtlich der Vorbereitung der Probe auf Wachstumstemperatur, des Ablaufs des Abscheidungsprozesses sowie der Ausschleusung der Probe wurde verfahren wie unter **Kapitel 3.2.2.1** beschrieben. Die Abscheidung erfolgte bei identischen Wachstumsparametern wie für das GaAs(111)A-Substrat (**Tab. 4.5**).

In der anschließenden photoelektronenspektroskopischen Untersuchung zeigt sich auch bei der auf GaAs(111)B abgeschiedenen Schicht keine Kohlenstoffkontamination (**Abb. 4.31**). Ebenso ist kein Peak der Substratmaterialien Gallium und Arsen zu erkennen, was auf eine geschlossene Schicht hinweist.

Tab. 4.5: Wachstumsparameter-Set der auf GaAs(111)B abgeschiedenen Schicht.

T _{Indium}	= 775 °C
T _{Kupfer}	= 1125 °C
T _{Silizium}	= 450 °C
P _{TBDS}	= 9•10 ⁻⁴ mbar
t _{Wachstum}	= 60 min

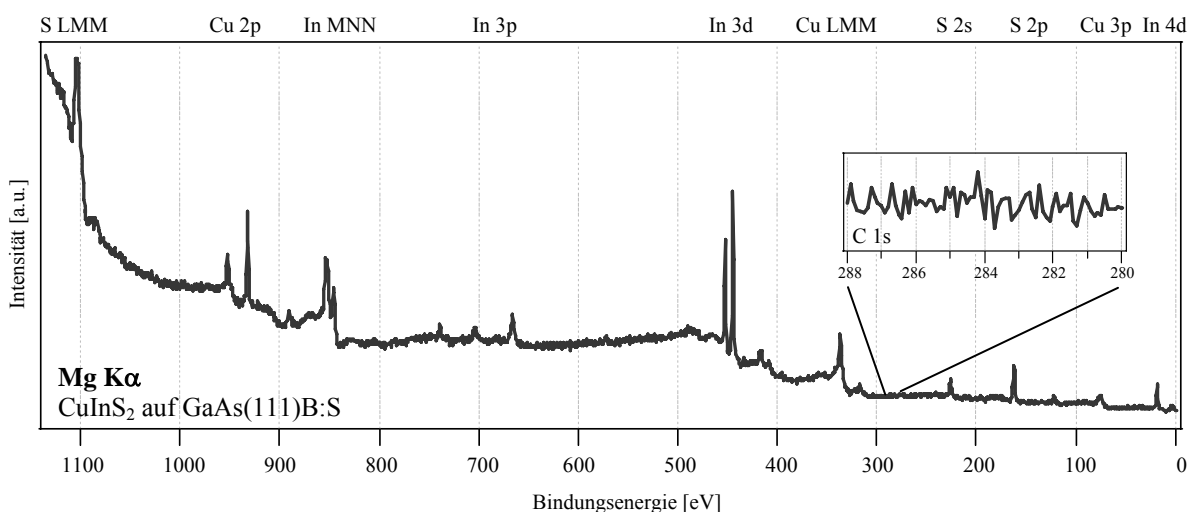


Abb. 4.31: Übersichtsspektrum (XPS) der auf GaAs(111)B:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht und der vergrößerte Ausschnitt der Region des Kohlenstoff-Hauptpeaks.

Deren minimale Dicke kann demzufolge mit der Informationstiefe von etwa 5 nm der XPS-Untersuchungsmethode abgeschätzt werden.

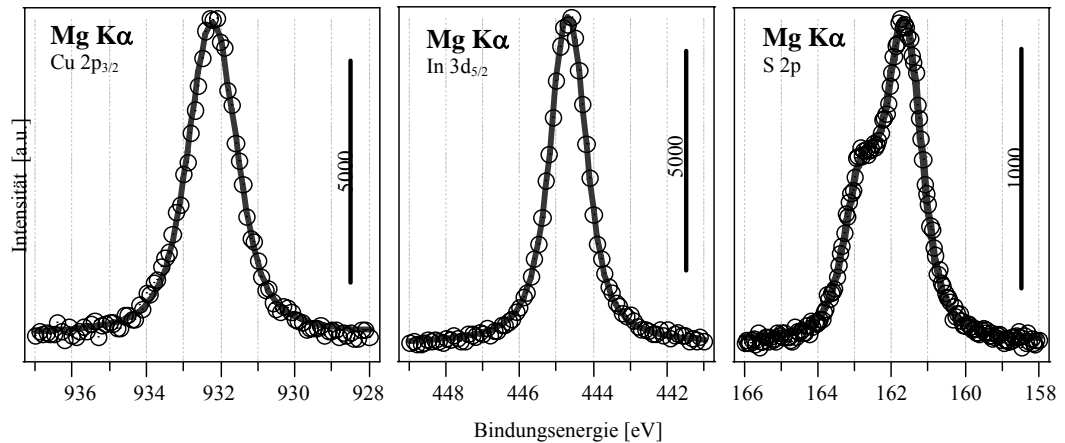


Abb. 4.32: Detailspektren (XPS) der Kupfer-, Indium und Schwefel-Hauptpeaks der auf GaAs(111)B:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

Die Auswertung der Einzelspektren (**Abb. 4.32**) liefert Stöchiometrie- bzw. Molekularitätsfaktoren von $\Delta_s = -0,28$ bzw. $\Delta_m = 0,11$. Demzufolge ist im Gegensatz zu der korrespondierenden Schicht auf GaAs(111)A diese auf GaAs(111)B abgeschiedene Schicht kupferreich bei gleichzeitiger Schwefelarmut (**Tab. 2.29**). Die Augerparameter betragen $\alpha_{Cu} = 1849,2$ bzw. $\alpha_{In} = 852,3$. Damit indiziert der Indium-Augerparameter eine epitaktisch gewachsene, stöchiometrische CuInS₂-Schicht. Der Kupfer-Augerparameter liegt nur geringfügig niedriger als der Tabellenwert für stöchiometrisches CuInS₂ (**Tab. 2.28**).

Die UP-Spektren des Valenzbandes (**Abb. 4.33**) der auf GaAs(111)B abgeschiedenen Schicht weisen ein mit der auf GaAs(111)A abgeschiedenen Schicht nahezu identisches Valenzbandspektrum auf. Die für CuInS₂ charakteristischen Zustände lassen sich auch hier einwandfrei identifizieren. Das Valenzbandmaximum liegt mit 0,7 eV nah der halben Bandlücke von CuInS₂, wie es bei einem stöchiometrischen Wachstum zu erwarten ist. Die Austrittsarbeit wurde zu einem Wert von $W_f = 5,4$ eV ermittelt.

Die LEED-Bilder (**Abb. 4.34**) der abgeschiedenen Schicht zeigen kontrastreiche Strukturen mit einer sechszähligen Symmetrie. Mit steigender Elektronenenergie lässt ein zunehmender Hintergrund die Reflexe langsam verblassen. Die Reflexe verlieren sich jedoch erst bei einer Elektronenenergie oberhalb von 150 eV. Es gibt keinerlei Hinweise auf durchlaufende Reflexe, wie sie an der facettierten Oberfläche der auf GaAs(111)A (**Abb. 4.25**) abgeschiedenen Schicht beobachtet werden konnten.

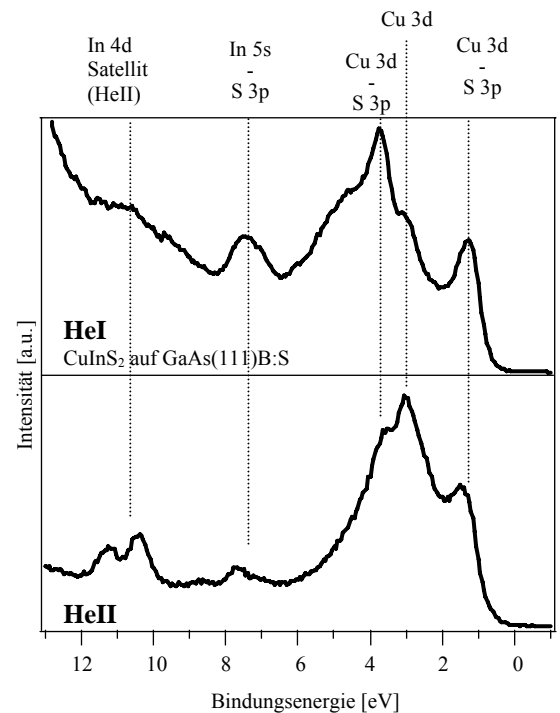


Abb. 4.33: Valenzbandspektrum (HeI und HeII) auf GaAs(111)B:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

Bei Elektronenenergien unterhalb von 65 eV ist zudem eine schwache 2x2-Überstruktur zu beobachten. Die Überstruktur zeigte sich während der gesamten Zeit von ca. 10 Tagen stabil, in der die Probe charakterisiert, zum ARUPS-Messplatz transportiert und dort mehrere Tage lang untersucht wurde (**Kapitel 5.2**). **Abbildung 4.35** zeigt das LEED-Bild zu verschiedenen Zeitpunkten der Untersuchungen. Es könnte sich um eine ähnlich stabile 2x2-Oberflächenrekonstruktion handeln, wie sie von Kationen-terminierten Oberflächen, der Zinkblende-Struktur bekannt ist [Taka1982], [Hung2001].

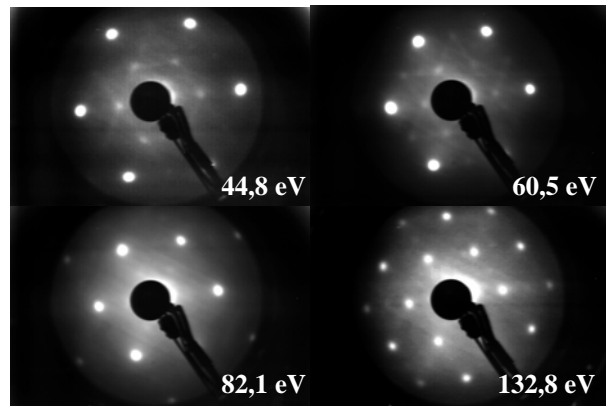


Abb. 4.34: LEED der auf GaAs(111)B:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht bei unterschiedlichen Anregungsenergien.

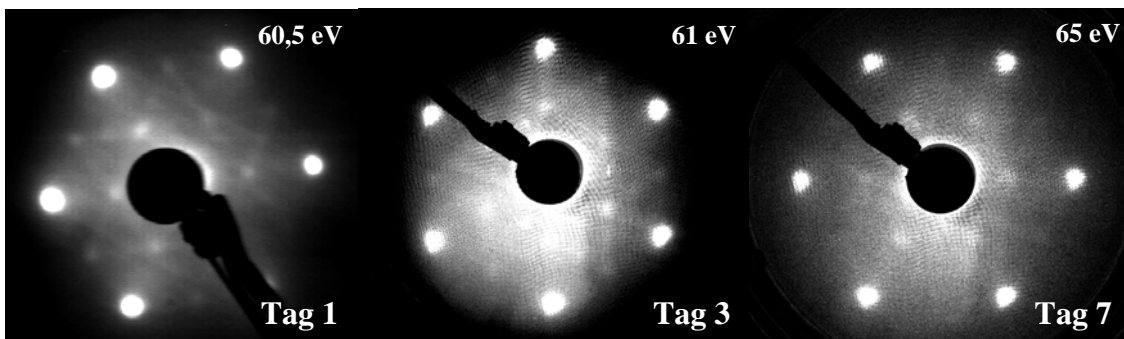


Abb. 4.35: LEED der auf GaAs(111)B:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht im Verlauf des Untersuchungszeitraums von etwa 10 Tagen. Tag 1, unmittelbar nach der Präparation. Tag 3, nach Transport an den ARUPS-Messplatz und Ausrichtung der Probe. Tag 7, nach Drehung der Probe um 30 °.

Das SEM-Bild (**Abb. 4.36**) zeigt eine dünne Schicht von 30-60 nm Dicke, die von unregelmäßigen Erhebungen dominiert wird. Die Erhebungen haben eine laterale Ausdehnung von bis zu einigen hundert Nanometern und eine Höhe von bis zu ca. 200 nm.

Die abgeleitete Wachstumsrate beträgt demzufolge mit $0,13 \text{ Å/s} \pm 0,04 \text{ Å/s}$ etwa ein Achtel der auf Si(111) erzielten Wachstumsrate unter Verwendung einer MBE-Technik.

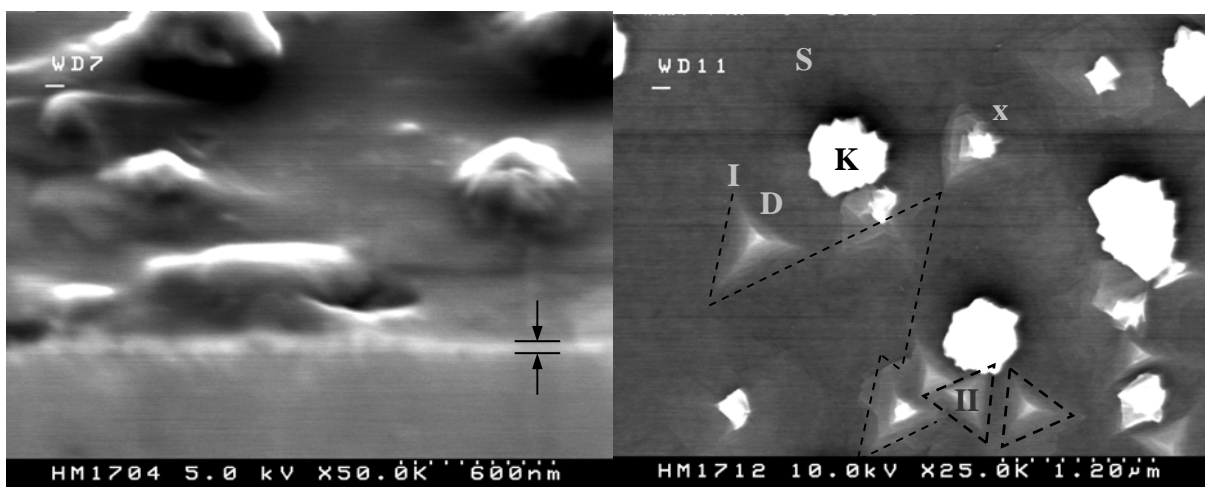


Abb. 4.36: SEM-Bild der auf GaAs(111)B:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

Abb. 4.37: SEM-Bild der auf GaAs(111)B:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

Eine Aufsicht in größerem Maßstab (**Abb. 4.37**) zeigt neben der Schicht (**S**) ausgedehnte Kristallite (**K**) und Strukturen (**D**) mit regelmäßiger, dreizähliger Geometrie. Beide Strukturtypen treten unregelmäßig angeordnet und in lokal konzentrierten Gruppen auf. An einigen der dreieckigen Strukturen zeigen sich im Mittelpunkt kleinere Versionen der Kristallite (**x**). Dies legt die Vermutung nahe, dass dort der Ursprung der Kristallitformationen **K** zu suchen ist. Betrachtet man die Ausrichtung der dreieckigen Grundflächen, so fällt auf, dass diese weitgehend über eine parallele (**I**) und vereinzelt um 180° gedrehte (**II**) Orientierung verfügen.

Sowohl an der Schicht (**S**), den Kristalliten (**K**) als auch an den Pyramidenformationen (**D**) wurden EDX-Untersuchungen vorgenommen (**Abb. 4.38**). Es zeigen sich bei allen EDX-Spektren in unterschiedlichem Maße Kohlenstoff- und Stickstoffspuren, die jedoch bei *in situ* getätigten PES-Untersuchungen nicht nachzuweisen waren und daher auf eine *ex situ* Kontamination durch die Handhabung an Luft zwischen Vakuumsystem und SEM-Untersuchung zurückgeführt werden können.

In allen untersuchten Formationen lassen sich Kupfer, Indium und Schwefel nachweisen sowie aufgrund der geringen Schichtdicke auch das darunter befindliche Substrat GaAs. Dabei ist der detektierte Anteil der Substratelemente bei den Kristalliten aufgrund ihrer größeren Dicke erwartungsgemäß deutlich geringer, so dass nur noch der dominanteste Peak bei etwa 1,1 keV, der sowohl Gallium als auch Arsen zugeordnet werden kann, erkennbar ist.

Die EDX-Spektren untermauern den Eindruck des zuvor beschriebenen Zusammenhangs zwischen den dreieckigen Strukturen und den Kristalliten an der Oberfläche. Während der Indiumanteil in allen Spektren nahezu konstant ist, ist das Kupfer- und Schwefelsignal in den dreieckigen Strukturen deutlich verstärkt und erreicht schließlich in den Kristalliten maximale Intensität.

Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den Kristalliten um Kupfersulfid handelt, das sich vorzugsweise an Defektstellen bildet.

Des Weiteren wurde die Schicht einer XRD-Analyse unterzogen, um zu überprüfen, ob das CuInS₂ in Chalkopyrit- oder Zinkblendestruktur (Sphalerit) kristallisiert ist. Die Sphaleritstruktur unterscheidet sich von der Chalkopyritstruktur nur hinsichtlich der geringeren Ordnung im Kationengitter. Während für die kubische Sphaleritstruktur eine Gitterkonstante von 5,523 Å abgeschätzt werden muss, da diesbezüglich kein Eintrag in der JCPDS-Datenbank existiert, besitzt die tetragonale Chalkopyritstruktur ein c/a-Verhältnis von nicht ganz 2 (11,13 Å / 5,523 Å ≈ 2,02). Daher stimmen die Richtungen von CuInS₂(112)^{Chalkopyrit} und CuInS₂(111)^{Sphalerit} nicht exakt überein, so dass sich in den XRD-Refraktogrammen unterschiedliche Winkellagen für Chalkopyrit und Sphalerit erwarten lassen.

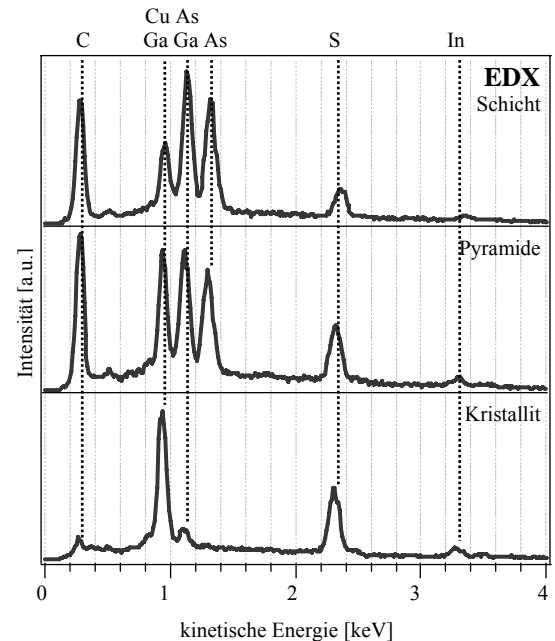


Abb. 4.38: EDX-Spektren der in den SEM-Bildern beobachteten Formationen der auf GaAs(111)B:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

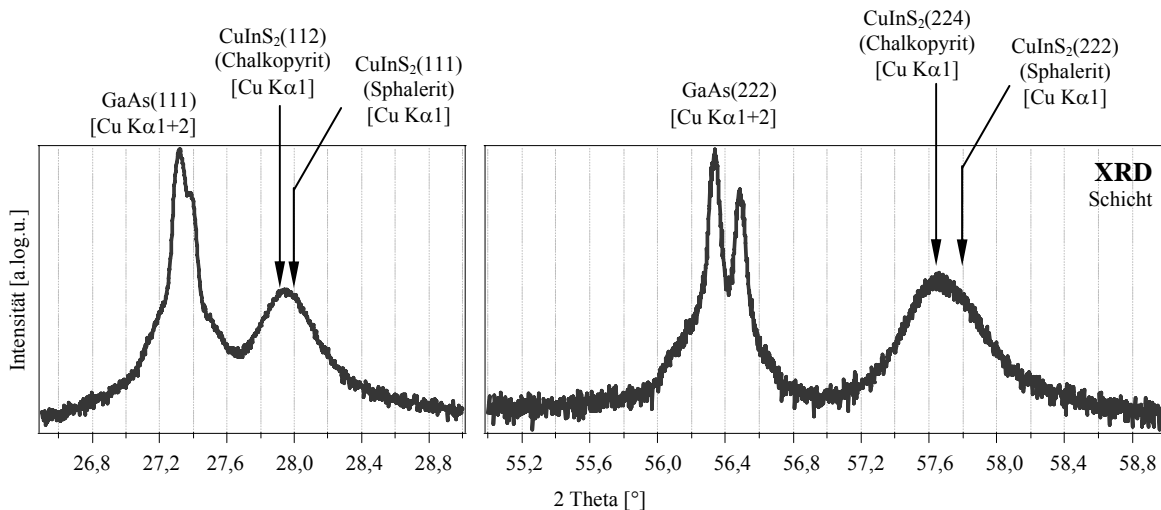


Abb. 4.39: XRD-Refraktogramme der auf GaAs(111)B:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

In **Abbildung 4.39** sind die Refraktogramme der Regionen gezeigt, in denen diese Aufspaltung zwischen CuInS₂(112)^{Chalkopyrit} und CuInS₂(111)^{Sphalerit} bzw. CuInS₂(224)^{Chalkopyrit} und CuInS₂(222)^{Sphalerit} beobachtet werden kann. Neben den dominanten GaAs(111)- bzw. GaAs(222)-Peaks ist ein breiter Peak zu erkennen. Die Maximalstelle liegt dabei deutlich näher bei der des CuInS₂ in der Chalkopyritstruktur gemäß der JCPDS-Datenbank als zu der abgeleiteten Lage des kubischen Sphalerit.

Die starke Verbreiterung des Peaks rührt von der geringen Schichtdicke her und lässt in seiner Asymmetrie einen zweiten Peak eines sphaleritgeordneten Anteils der Schicht, der zur Verbreiterung beiträgt, vermuten. Angesichts der deutlich chalkopyritfavorisierenden Lage der Peaks ist jedoch von einer Schicht CuInS₂, die überwiegend in Chalkopyritstruktur kristallisiert ist, auszugehen.

4.2.2.3 Zusammenfassung

Im Gegensatz zu der Verwendung der Galliumseite der GaAs(111)-Oberfläche war eine facettenfreie Abscheidung von epitaktischem CuInS₂ auf GaAs(111)B erfolgreich. XRD-Messungen zeigen, dass es sich bei der Probe um CuInS₂, das vorzugsweise in Chalkopyrit-Struktur kristallisiert ist, handelt. Die Schicht ist geschlossen und mit einer Dicke von etwa 45 nm ausreichend dick für eine winkelaufgelöste UPS-Messung zur Vermessung der Bandstruktur. Auf der Oberfläche befinden sich lokal konzentriert Kristallite von CuS. Diese konnten jedoch zwischen Abscheidung und ARUPS-Untersuchung nicht nasschemisch durch eine Behandlung mit KCN-Lösung beseitigt werden [Müll2004], [Webe2002], da dazu die UHV-Bedingungen beim *in-situ*-Transport vom „Integrierten System“ zum Synchrotronmessplatz nicht einzuhalten gewesen wären.

4.2.3 CuInS₂ auf GaAs (100)

Neben der (112)-Wachstumsebene von CuInS₂ wurde die (001)-Fläche als eine weitere Orientierung für die Bandstrukturvermessung präpariert. Als Substrat wurde zu diesem Zweck GaAs(100) verwendet, welches nasschemisch gesäubert und mit Schwefel passiviert wurde (**Kapitel 3.2.1.2**).

4.2.3.1 Charakterisierung des GaAs(100)-Substrates

Das nasschemisch präparierte Substrat wurde unmittelbar nach dem Einschleusen wie die GaAs(111)-Substrate zuvor mittels XPS/UPS und LEED charakterisiert, bevor es auf eine Heizposition transferiert wurde. Anschließend wurde es, wie in **Kapitel 3.2.2.1** beschrieben, geheizt und erneut charakterisiert.

Das XP-Übersichtsspektrum (**Abb. 4.40**) zeigt im Gegensatz zu den GaAs(111)-Oberflächen keine nennenswerten Veränderungen in den Intensitäten und Intensitätsverhältnissen der Ga 2p- und As 3d-Peaks. Eine minimale Sauerstoffkontamination lässt sich sowohl vor als auch nach dem Heizen finden. Es ist bekannt, dass sich bei Temperaturen ≥ 600 °C Oxid von GaAs entfernen lässt. Ein Heizen bei diesen Temperaturen ist jedoch nicht angeraten, da zunehmend GaAs-Bindungen aufbrechen, As sich verflüchtigt und die Oberflächenordnung des Substrates zerstört wird [Ruma1998].

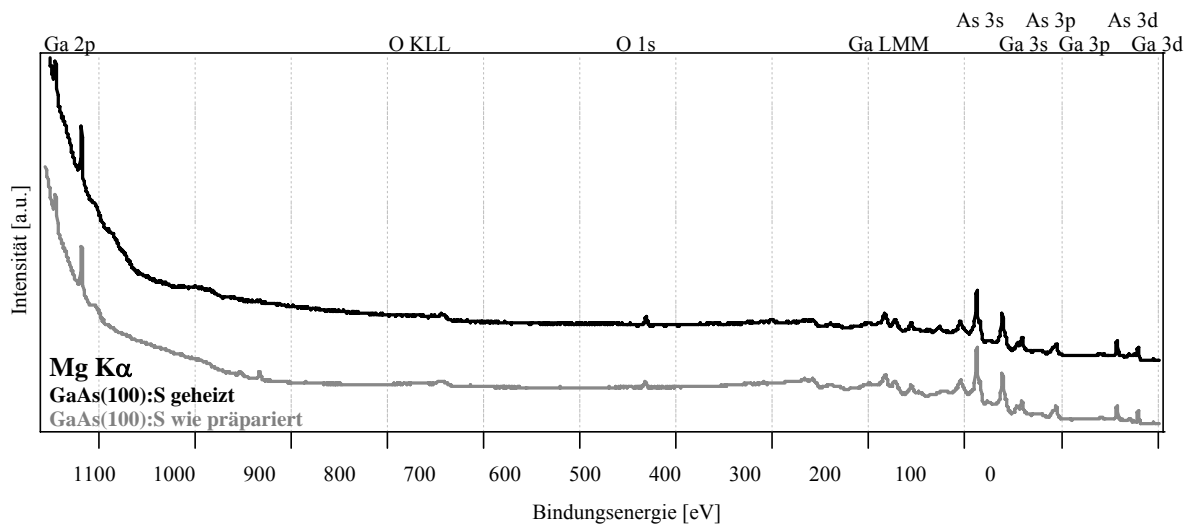


Abb. 4.40: XP-Übersichtsspektrum des nasschemisch präparierten GaAs(100)-Substrates unmittelbar nach dem Einschleusen und nach 10 minütigem Heizen bei 550 °C.

Die UP-Spektren (**Abb. 4.41**) des GaAs(100)-Valenzbandes zeigen nach dem Heizen deutliche, wenn auch im Vergleich mit denen der GaAs(111)-Oberflächen nicht so markante Veränderungen. Insgesamt zeigen die Spektren mehr Struktur, insbesondere heben sich im HeI-Spektrum der HeI β - und HeI γ -Satellit des Ga 3d-Zustandes deutlicher hervor. Im HeI-Spektrum, in dem sich aufgrund des Wirkungsquerschnitts von Schwefel Veränderungen der Schwefelbedeckungen besonders deutlich zeigen, gewinnen dagegen vor allem die Zustände im oberen Valenzbandbereich an Intensität. Eine Struktur, die der Sauerstoffkontamination zugeordnet werden kann, verändert sich dagegen nicht, was mit den Beobachtungen im XP-Spektrum korrespondiert. Die

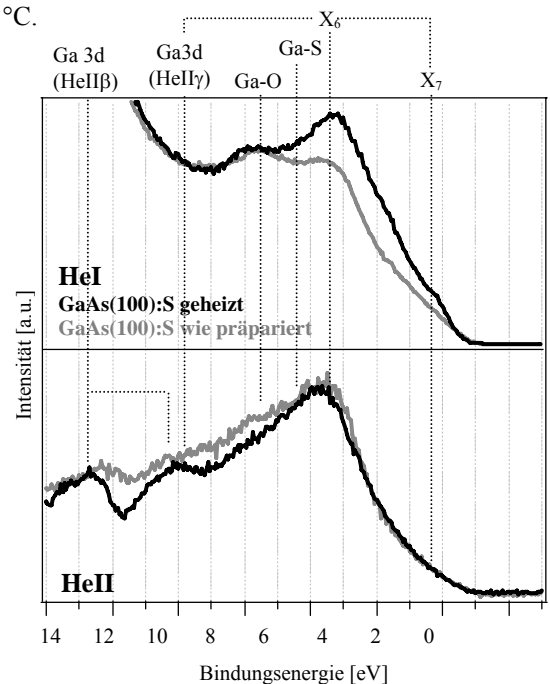


Abb. 4.41: UP-Valenzbandspektren (HeI und HeII) des nasschemisch präparierten GaAs(100) unmittelbar nach dem Einschleusen und nach 10-min-Heizen bei 550 °C.

Position des Valenzbandmaximums verschiebt sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht und beträgt vor als auch nach dem Heizen $E_{\text{VBM}} = 1,3 \text{ eV}$.

Ein signifikanter Einfluss des Heizens zeigt sich bei der LEED-Untersuchung des ungeheizten und geheizten GaAs(100)-Substrates. Unmittelbar nach dem Einschleusen zeigt das LEED-Bild (Abb. 4.42) außer einem starken Hintergrund keinerlei Strukturen. Nach dem Heizen jedoch zeigt sich eine Struktur vierzähliger Symmetrie mit einer (2x1)-Überstruktur, die von einer Oberflächenrekonstruktion herrührt, wie sie auch von Se-passivierten GaAs(001)-Oberflächen bekannt ist [Kamp2003]. Die Reflexe sind trotz eines geringfügigen Untergrundes scharf und kontrastreich. Wie die facettierte Abscheidung auf der 2x2-rekonstruierten Oberfläche des GaAs(111)A-Substrates zeigte, kann eine Oberflächenrekonstruktion nachhaltigen Einfluss auf die abgeschiedene Schicht haben.

Eine Restbedeckung mit Schwefel sollte sich auch hier bei einer Abscheidung von CuInS₂ nicht als störend erweisen, solange, wie aus den LEED-Bildern ersichtlich, eine hinreichend wohl geordnete Oberfläche zur Verfügung steht. Die (2x1)-Oberflächenrekonstruktion dagegen ist nicht optimal, ließ sich aber bei der Präparation und dem im Interesse einer geordneten Oberfläche durchgeführten Heizen nicht vermeiden.

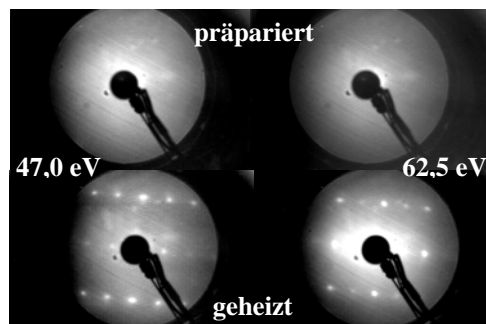


Abb. 4.42: LEED des nasschemisch präparierten GaAs(100) bei unterschiedlichen Anregungsenergien vor und nach dem Heizen auf 550 °C.

4.2.3.2 Abscheidung von CuInS₂ auf GaAs (100) mittels TBDS

Nachdem durch die nasschemische Präparation und dem anschließenden Heizen unter UHV-Bedingungen eine wohlgeordnete GaAs(100)-Oberfläche für die Epitaxie vorbereitet wurde, stand das Substrat zur Abscheidung bereit. Die hier vorgestellte Schicht wurde unter der Verwendung der in **Tabelle 4.6** zusammengestellten Wachstumsparameter präpariert und anschließend *in situ* mittels PES und LEED charakterisiert.

Tab. 4.6: Wachstumsparameter der auf GaAs(100) abgeschiedenen Schicht.

T_{Indium}	= 730 °C
T_{Kupfer}	= 1125 °C
T_{Silizium}	= 450 °C
P_{TBDS}	= $9 \cdot 10^{-4}$ mbar
t_{Wachstum}	= 30 min

Bei der XPS-Untersuchung zeigte sich erwartungsgemäß auch bei einer Abscheidung auf GaAs(100) kein vom TBDS herrührender Kohlenstoffeinbau (Abb. 4.43). Auch ergab die Abwesenheit von Gallium- und Arsenpeaks eine geschlossene Schicht größerer Dicke als die Informationstiefe der XP-Spektroskopie.

In der Cu 2p-Region (Abb. 4.44) findet sich eine zweite Komponente von etwa 10 % der Intensität des dominanten Anteils. Die deduzierten Stöchiometrie- und Molekularitätsfaktoren betragen $\Delta s = -0,20$ bzw. $\Delta m = 0,20$. Dies entspricht nach **Tabelle 2.9** einer kupferreichen und schwefelarmen Schicht CuInS₂. Der Indium-Augerparameter wurde zu $\alpha_{\text{In}} = 852,4$ bestimmt und liegt damit zwischen dem einer stöchiometrischen und einer kupferreichen CuInS₂-Schicht. Für Kupfer konnten aufgrund der zusätzlich gefundenen Komponente zwei Augerparameter bestimmt werden, die bei $\alpha_{\text{Cu},1} = 1849,2$ bzw. $\alpha_{\text{Cu},2} = 1850,5$ liegen. Ersterer liegt nur wenig unterhalb des tabellarischen Wertes von stöchiometrischen CuInS₂, während letzterer dem von segregiertem Kupfersulfid entspricht, was bei einer kupferreichen Schicht auch zu erwarten ist [Aggo2000], [Bihr1993], (**Tabelle 2.8**).

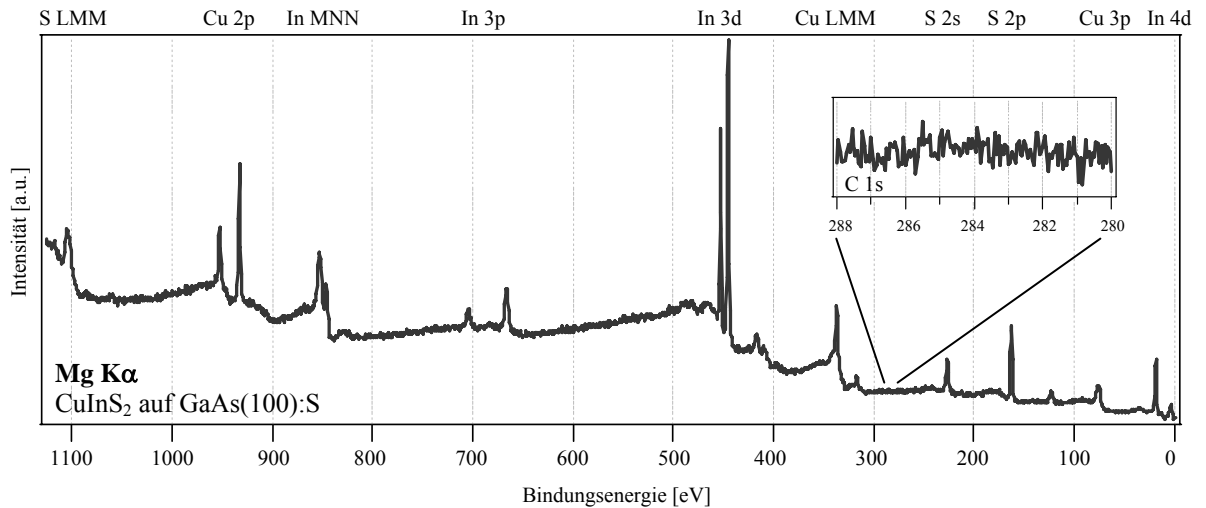


Abb. 4.43: Übersichtsspektrum (XPS) der auf GaAs(100):S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht und der vergrößerte Ausschnitt der Region des Kohlenstoff-Hauptpeaks.

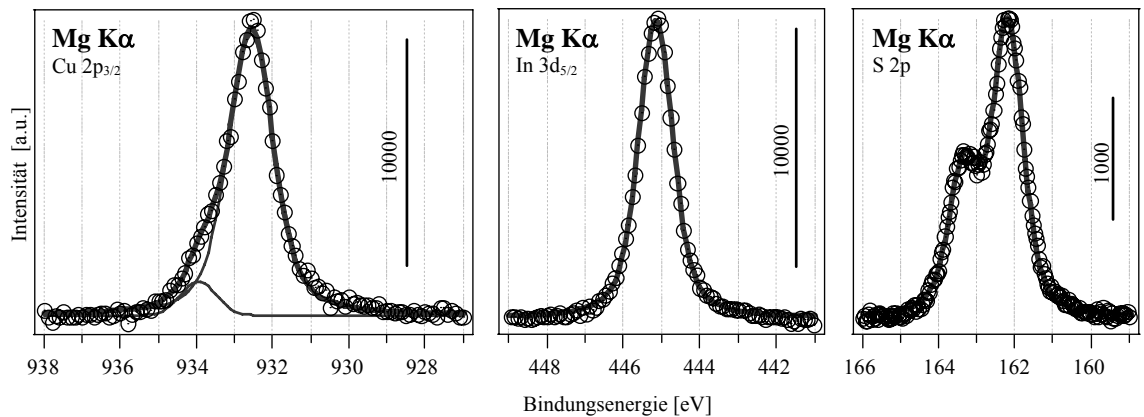


Abb. 4.44: Detailspektren (XPS) der Kupfer-, Indium und Schwefel-Hauptpeaks der auf GaAs(100):S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

Im Valenzband zeigen sich die vier charakteristischen CuInS₂-Zustände sowie der In 4d-Satellit im HeI-Spektrum (**Abb. 4.45**). Die energetische Lage der Zustände unterscheidet sich dispersionsbedingt von denen, die auf einer (111)-Substratfläche abgeschiedenen Schicht beobachtet wurden.

Das Valenzbandmaximum und die Austrittsarbeit betragen $E_{\text{VBM}} = 0,8$ eV bzw. $W_f = 4,9$ eV.

Abbildung 4.46 zeigt LEED-Bilder der abgeschiedenen Schicht bei verschiedenen Elektronenenergien. Man erkennt eine Struktur vierzähliger Symmetrie. Diese weist in Richtung der zuvor am Substrat beobachteten (2x1)-Rekonstruktion eine streifenförmige

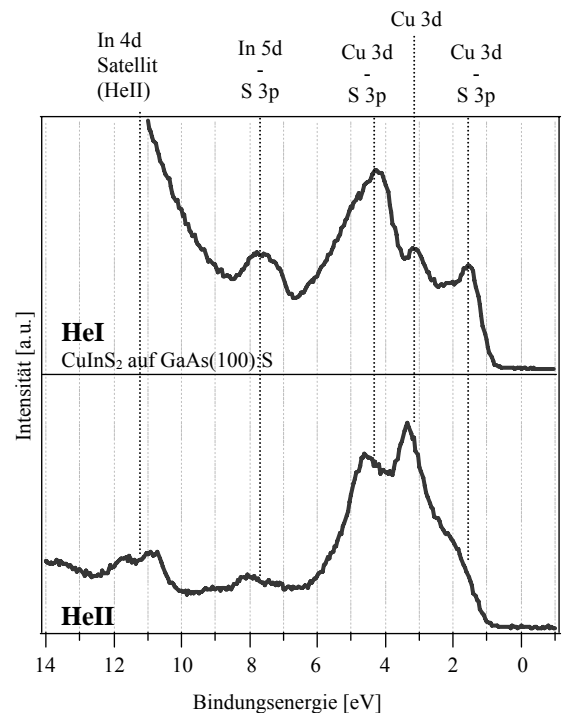


Abb. 4.45: Valenzbandspektrum (HeI und HeII) auf GaAs(100):S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

Struktur auf. Die Streifen lassen sich bei niedrigen Elektronenenergien zu einzelnen Nebenreflexen der Hauptreflexe dieser Richtung auflösen. Dies lässt auf Terrassenbildung schließen, die offenbar von der (2x1)-Rekonstruktion beeinflusst ist. Die Reflexe sind stark aufgeweitet und, obwohl sie bei niedrigen Elektronenenergien über einen starken Kontrast verfügen, verstärkt sich mit wachsender Elektronenenergie der Einfluss der Streifen und des allgemeinen Untergrundes, während die Hauptreflexe immer diffuser werden.

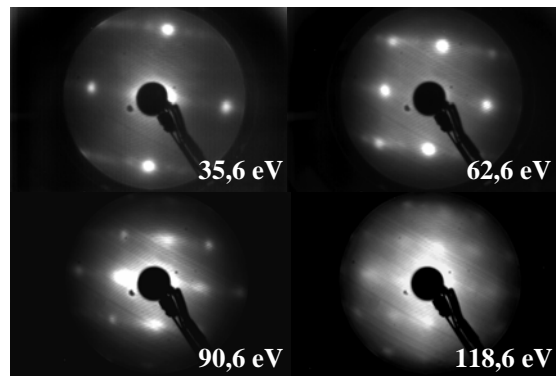


Abb. 4.46: LEED auf GaAs(100):S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht bei unterschiedlichen Anregungsenergien.

In SEM-Bildern (**Abb. 4.47**) erscheint die Schicht glatt mit einer nahezu gleichmäßigen Dicke von 30 bis 45 nm, was auf eine Wachstumsrate von $0,21 \text{ Å/s} \pm 0,04 \text{ Å/s}$ schließen lässt. Ebenso wie bei der zuvor vorgestellten auf GaAs(111)B abgeschiedenen Schicht lassen sich hier Kristallite in ungeordneter Verteilung auf der Oberfläche finden, die scheinbar mit Defektstellen in Schicht oder Substrat in Verbindung zu bringen sind. Die Kristallite besitzen eine Ausdehnung von 150 bis 300 nm. Dabei zeigen sie Formen, die in sich gekrümmten, zylindrischen Auswüchsen aus der Schicht von bis zu 600 nm Höhe ähneln.

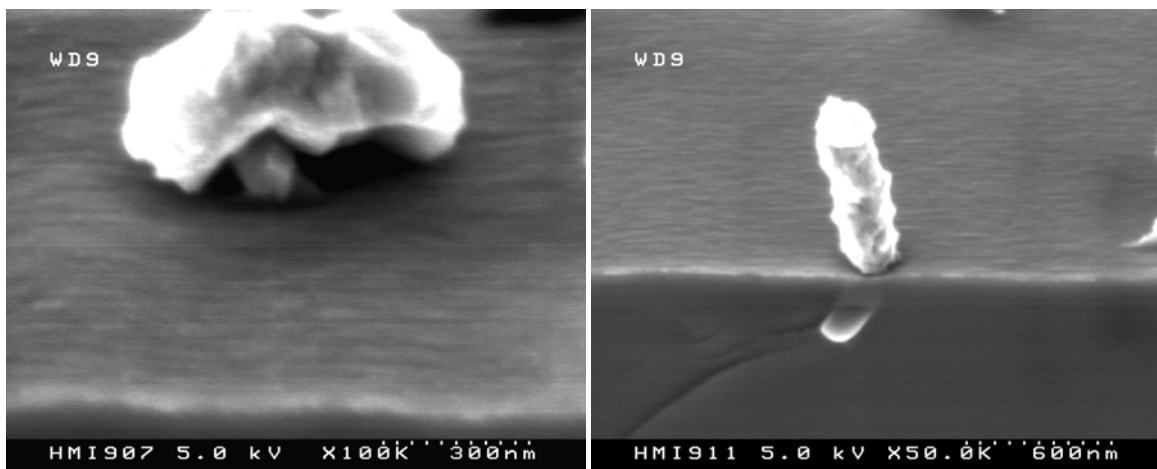


Abb. 4.47: SEM-Bilder der auf GaAs(100):S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

Eine Aufsicht (**Abb. 4.48**) zeigt, dass die Kristallite ungeordnet, jedoch homogen über die Oberfläche verteilt sind. Eine *ex-situ*-Behandlung von wenigen Sekunden in einem KCN-Laugenbad, wie sie hinsichtlich der Entfernung von segregiertem CuS üblich ist [Müll2004], [Webe2002], zeigt, dass sich die Kristallite leicht von der Schicht abspülen lassen, ohne an der CuInS₂-Schicht offensichtliche Ätزشäden zu verursachen (**Abb. 4.48, rechts**). Nach Ablösen der Kristallite lassen sich Löcher in der Schicht erkennen, was den Eindruck eines analog zu dem unter bei GaAs(111)B beobachteten Zusammenhangs von Kristallitbildung und Defekten bestätigt.

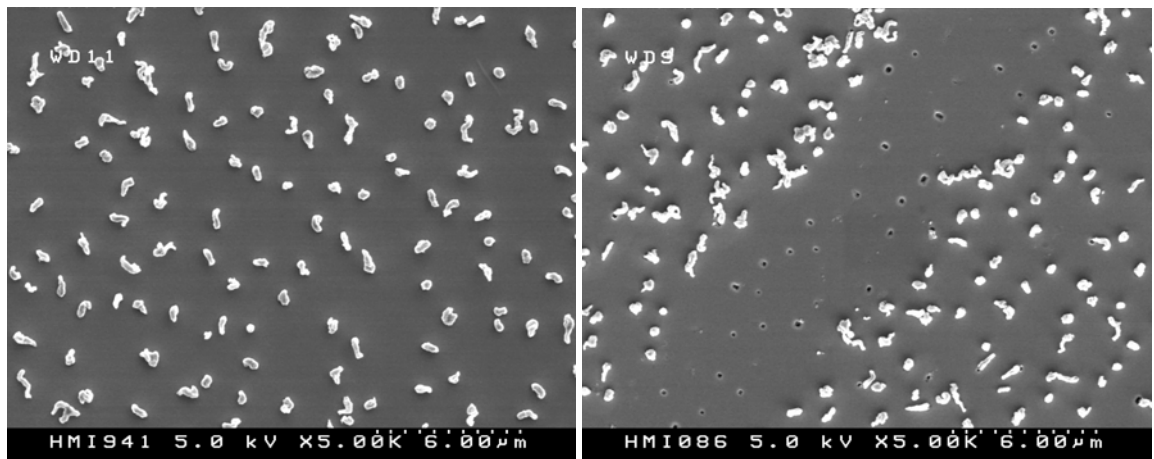


Abb. 4.48: SEM-Bild der auf GaAs(100):S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht. Links: wie präpariert. Rechts: mit KCN behandelt.

Abbildung 4.49 zeigt die Spektren einer EDX-Untersuchung an der Schicht und den Kristalliten. Neben einer von der *ex-situ*-Handhabung stammenden Kohlenstoffverunreinigung und den aufgrund der geringen Schichtdicke stets vorhandenen Signaturen der Substratmaterialien lässt sich beobachten, dass der Anteil von Kupfer und Schwefel in den Kristalliten deutlich höher liegt als in der Schicht. Gestützt durch die aus der XPS-Untersuchung gewonnenen Hinweise, lassen sich die Kristallite als Kupfersulfid identifizieren, die sich offenbar analog zu **Kapitel 4.2.2** an Defekten ausbilden. Die ungeordnete, jedoch gleichmäßige Verteilung der Ausbildung legt den Schluss nahe, dass es sich hierbei vornehmlich um Defektstellen (Misfitversetzungen) handelt, die zwecks Ausgleichs von Gitterverspannung aufgrund der Kristallgitterfehl-anpassung zwischen dem GaAs-Substrat und der CuInS₂-Schicht auftreten.

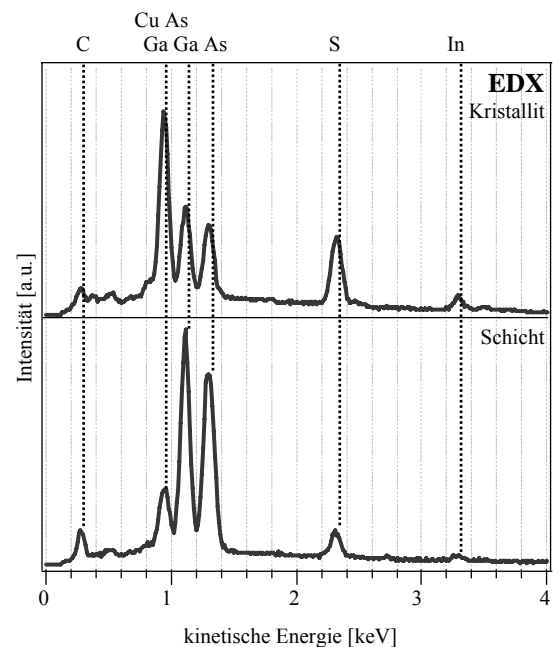


Abb. 4.49: EDX-Spektren an der auf GaAs(100):S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht und der darauf in den SEM-Bildern beobachteten Kristallite.

In **Abbildung 4.51** ist das Refraktogramm einer XRD-Untersuchung der gewachsenen Schicht dargestellt. Neben dem GaAs(200)-Signal findet sich, wie bereits an der auf GaAs(111)B abgeschiedenen Schicht gesehen, eine breite Struktur. **Abbildung 4.50** zeigt die Lage der Netzebenen (200) und (004) in der Chalkopyrit-Einheitszelle. Beträgt das Verhältnis der Gitterkonstanten exakt $c = 2a$, so weisen beide Netzebenen denselben Abstand zum Ursprung auf. In diesem Fall entspricht die (004)-Netzebene des Chalkopyrits der (002)-Netzebene des Sphalerits und die entsprechenden Beugungsreflexe fallen bei einer XRD-Untersuchung zusammen. Gilt wie beim Roquesit $c \neq 2a$, so unterscheiden sich aufgrund der Verzerrung die Netzebenenabstände zum Ursprung. Daher befinden sich die Beugungsreflexe der (200)- und (004)-Netzebenen bei verschiedenen Winkeln.

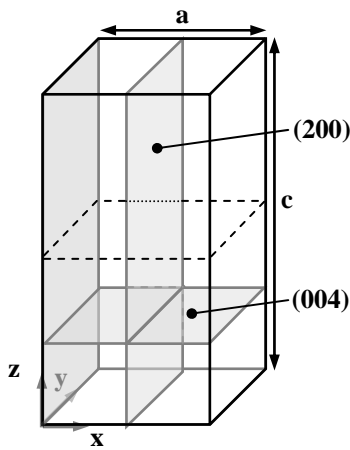


Abb. 4.50: Tetragonale Einheitszelle mit den eingezeichneten Lagen der Netzebenen (200) und (004).

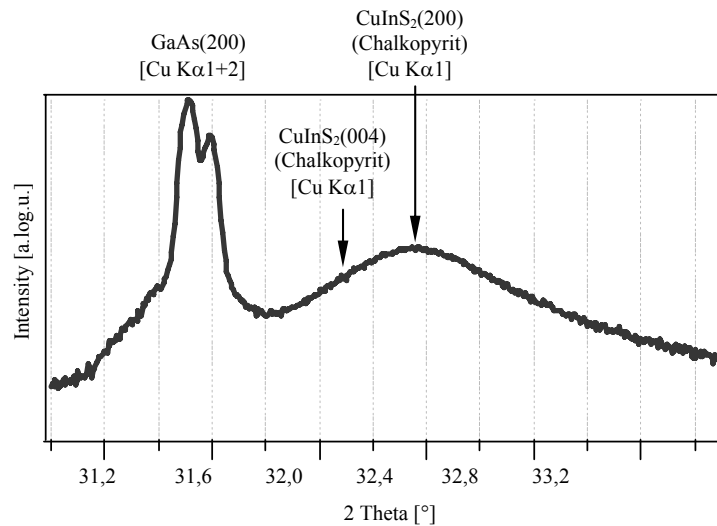


Abb. 4.51: XRD-Refraktrogramm der auf GaAs(100):S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

In **Abbildung 4.51** sind die Lagen der tetragonal indizierten (200)- und (004)-Peaks des CuInS₂ in Chalkopyritstruktur gemäß der JCPDS-Datenbank markiert. Aufgrund der geringen Schichtdicke ist das Signal der CuInS₂-Schicht stark verbreitert, so dass eine zweifelsfreie Aussage über die bei Chalkopyrit zu erwartende Aufspaltung des (200)-Sphalerit-Reflexes in die (004)- bzw. (200)-Chalkopyrit-Reflexe nicht möglich ist.

4.2.3.3 Zusammenfassung

Die auf GaAs(100) abgeschiedene epitaktische Schicht CuInS₂ ist geschlossen und ausreichend dick für eine ARUPS-Untersuchung, zeigt jedoch eine Terrassenbildung entlang einer offenbar von dem Substrat vorgegebenen Richtung. Zudem konnte an der Oberfläche die Ausbildung von an Defekten lokalisierten CuS-Segregationen nachgewiesen werden. Das CuS kann vor einer ARUPS-Vermessung *in situ* nicht beseitigt werden. Die Terrassenbildung muss bei der ARUPS-Durchführung und Auswertung berücksichtigt werden. Aufgrund der geringen Schichtdicke lässt sich aus einer XRD-Analyse der Schicht nicht eindeutig darauf schließen, ob das CuInS₂ eher in Chalkopyrit- als in Sphaleritstruktur kristallisiert ist.

4.3 CuInS₂-Spaltfläche

Es wurden mehrere Spaltflächen aus einem aus einer Schmelze gezogenen CuInS₂-Kristall (*Gradient Freeze*-Verfahren) präpariert (**Kapitel 3.2.2.2**). Die Spaltflächen wurden anschließend mit LEED auf epitaktische Eigenschaften untersucht. Von zwölf präparierten Proben wurde die Spaltfläche ausgewählt, die über das klarste LEED-Bild, bei gleichzeitig möglichst grosser Ausdehnung der Probenoberfläche verfügte. Diese Probe wurde für eine Vermessung der Bandstruktur mittels ARUPS verwendet und nach Abschluss der Bandstrukturmessungen an das „Integrierte System“ transferiert und mit PES charakterisiert.

Die Vorzugsspalttrichtung des CuInS₂ verläuft entlang der (112)-Ebene [Henn1987]. Um die entsprechend orientiert epitaktisch gewachsene Schicht (**Kapitel 4.2.2**) mit der präparierten Spaltfläche vergleichen zu können, wurde die Spaltfläche mittels XPS und LEED charakterisiert. Dabei machte die geringe laterale Ausdehnung der Spaltfläche den Einsatz

einer XPS-Anlage mit einer monochromatisierten Aluminium-Röntgenquelle (MXPS) nötig, da diese über einen entsprechend kleinen Fokus auf der Probe verfügt. Zum Zwecke der Vergleichbarkeit wurde auch die epitaktisch gewachsene Schicht an derselben Anlage erneut vermessen. Die quantitative Auswertung der Detailspektren der Spaltfläche erfolgte durch Abgleich der sowohl an der XPS als auch an der MXPS gemessenen, epitaktischen Schicht. Die Charakterisierung der Spaltfläche erfolgte nach Abschluss der Bandstrukturmessungen und nach *in-situ*-Rücktransport vom ARUPS-Messplatz in das „Integrierte System“.

Abbildung 4.52 zeigt die Übersichtsspektren von Spaltfläche und abgeschiedener Schicht. Selbst nach mehreren Tagen unter UHV-Bedingungen und Hin- sowie Rücktransport in der Transportkammer zeigen sich keine Sauerstoff- oder Kohlenstoffkontaminationen.

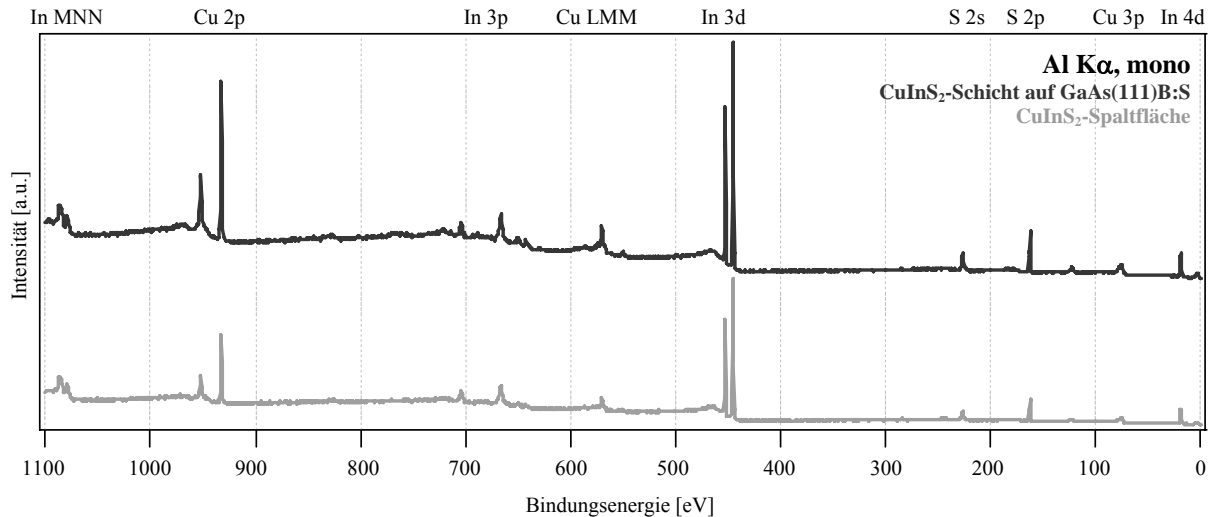


Abb. 4.52: Übersichtsspektrum (XPS) der CuInS₂-Spaltfläche und der unter **Kapitel 4.2.2** vorgestellten auf GaAs(111)B:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

Die über die Auswertung der MXPS-Detailspektren (**Abb. 4.53**) erhaltenen Stöchiometrie- und Molekularitätsfaktoren für die Spaltfläche betragen $\Delta_{\text{CSC}} = -0,23$ bzw. $\Delta_{\text{mCSC}} = -0,44$. Beide Schichten zeigen sich damit als schwefelarm. Während die epitaktisch Schicht jedoch kupferreich abgeschieden wurde, erweist sich die Spaltfläche als kupferarm. Die für die Spaltfläche bestimmten Augerparameter betragen $\alpha_{\text{In, CSC}} = 852,3$ bzw. $\alpha_{\text{Cu, CSC}} = 1849,0$. Ersterer deutet auf rein stöchiometrisches CuInS₂ hin, während letzterer auf eine indiumreiche Zusammensetzung hinweist, was mit dem abgeleiteten Molekularitätsfaktor korrespondiert.

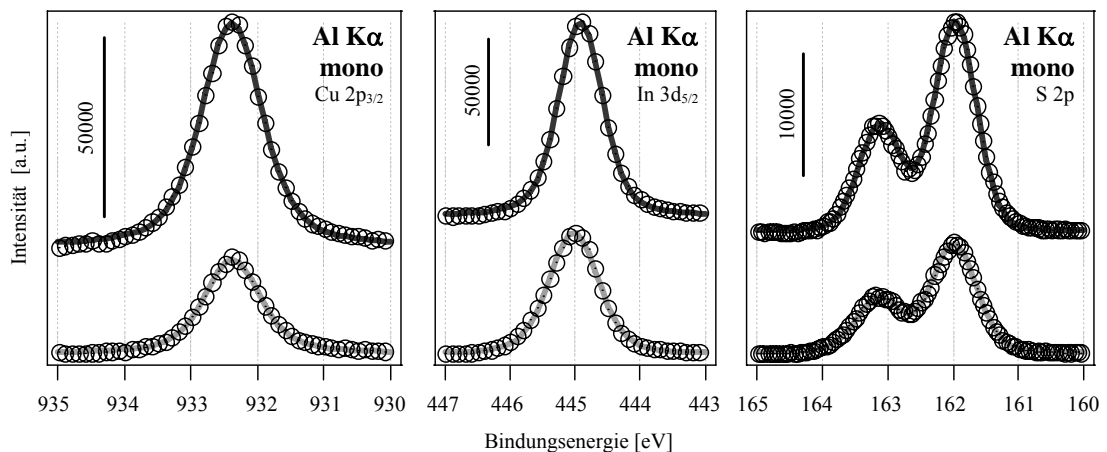


Abb. 4.53: Detailspektren (XPS) der Kupfer-, Indium- und Schwefel-Hauptpeaks der CuInS₂-Spaltfläche und der unter **Kapitel 4.2.2** vorgestellten auf GaAs(111)B:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

Ein Vergleich der LEED-Bilder (**Abb. 4.54**) zeigt, dass Spaltfläche und epitaktische Schicht von identischer Orientierung und nahezu gleicher Qualität hinsichtlich ihrer Ordnung sind.

Aufgrund der geringen Ausdehnung der Probe konnten keine XRD-Messungen an der präparierten Spaltfläche durchgeführt werden, so dass nicht verifiziert werden konnte, ob es sich um Chalkopyrit oder Sphalerit handelt.

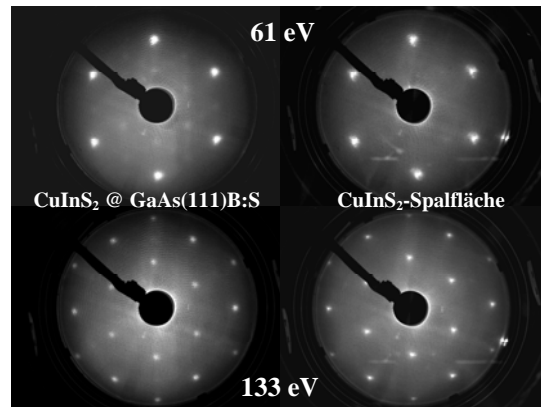


Abb. 4.54: LEED-Aufnahmen der CuInS₂-Einkristall-Spaltfläche und der unter **Kapitel 4.2.2** vorgestellten auf GaAs(111)B:S abgeschiedenen CuInS₂-Schicht.

4.4 Zusammenfassung

Es zeigte sich, dass allein auf den Galliumarsenid-Substraten mittels des GSMBE-Verfahrens unter Verwendung von TBDS CuInS₂-Schichten präpariert werden können, die im Hinblick auf Bandstrukturmessungen eine adäquate Qualität aufweisen.

Die geringe Reaktivität des TBDS erlaubt während des Abscheidungsprozesses auf Silizium den adsorbierten Kupferatomen die Ausbildung von grossflächigen Kupfersilizidphasen.

Eine ähnliche Reaktion bleibt bei der Abscheidung auf GaAs-Substraten aus. Auf diesen konnten sowohl (112)- als auch (001)-orientierte nahstöchiometrische CuInS₂-Filme präpariert werden. Dabei zeigten die auf der 2x2-rekonstruierten, Ga-terminierten Seite von GaAs (111) abgeschiedenen CuInS₂-(112)-Filme eine ausgeprägte Facettenbildung, wohingegen Filme auf der As-terminierten GaAs (111)-Fläche, die aufgrund der Schwefel-Passivierung rekonstruktionsfrei war, facettenfrei aufwuchsen.

Auf schwefelpassiviertem GaAs (100) präparierte CuInS₂-Filme der Orientierung (001) zeigten dagegen eine unregelmäßige Terrassenbildung, die sich in ihrer Ausrichtung an einer 2x1-Oberflächenrekonstruktion des Substrates orientierte.

Aus den Präparationen von Spaltflächen aus einem CuInS₂-Kristall konnte eine für die Bandstruktur verwendbare, (112)-orientierte Oberfläche gewonnen werden. Diese war in ihrer Zusammensetzung und im LEED-Bild mit der epitaktisch auf GaAs (111)B abgeschiedenen Schicht vergleichbar.

Aufgrund der Qualität der epitaktischen Schicht hinsichtlich der Oberflächenmorphologie und Zusammensetzung wurden die vorgestellten Proben der Substrate GaAs (111)B sowie GaAs (100) für weiterführende Untersuchungen der Bandstrukturen ausgewählt (**Kapitel 5**). Damit standen für Bandstrukturmessungen CuInS₂-Proben mit (001)- und (112)-Orientierungen zur Verfügung, die allerdings an ihrer Oberfläche Ablagerungen von CuS-Kristalliten zeigten. Zusätzlich konnte unter UHV-Bedingungen eine kontaminationsfreie CuInS₂-(112)-Spaltfläche präpariert werden, deren elektronische Struktur ebenfalls vermessen wurde.

Eine Chalkopyrit-Ordnung konnte nur für auf GaAs(111)B abgeschiedene CuInS₂-Schicht nachgewiesen werden.

Die aus den beschriebenen Untersuchungen gewonnenen Charakterisierungsgrößen sowie die Präparationsparameter sind in der umseitigen **Tabelle 4.7** zusammengestellt.

Tab. 4.7: Wachstumsparameter und Charakterisierungsgröße der vorgestellten Proben.

	<u>Si(111):H</u>	<u>GaAs(111)A:S</u>	<u>GaAs(111)B:S</u>	<u>GaAs(100):S</u>	<u>Spaltfläche</u>
Wachstumsparameter					
T _{Substrat} [°C]	525	450	450	450	
T _{Cu} [°C]	1175	1125	1125	1125	
T _{In} [°C]	750	775	775	730	
P _{TBDS} [mbar]	9•10 ⁻⁴	9•10 ⁻⁴	9•10 ⁻⁴	9•10 ⁻⁴	
t _{Wachstum} [min]	30	60	60	30	
XPS					
Δm	0,78 ^{Cu-reich}	-0,21 ^{Cu-arm}	0,11 ^{Cu-reich}	0,20 ^{Cu-reich}	-0,44 ^{Cu-arm}
Δs	-0,57 ^{S-arm}	-0,42 ^{S-arm}	-0,28 ^{S-arm}	-0,20 ^{S-arm}	-0,23 ^{S-arm}
α _{Cu}	1849,5 ^{Cu-reich. CIS/CuS} 1850,9 ^{CuSi/Cu}	1849,1 ^{in-reich CIS}	1849,2 ^{nah-stöch. CIS}	1849,2 ^{nah-stöch. CIS} 1850,5 ^{CuS, seg}	1849,0 ^{In-reich CIS}
α _{In}	852,3 ^{stöch. CIS}	852,3 ^{stöch. CIS}	852,3 ^{stöch. CIS}	852,4 ^{nah-stöch. CIS}	852,3 ^{stöch. CIS}
UPS					
E _{VBM} [eV]	1,0 ^{Fermikante}	0,8	0,7	0,8	0,7
Wf [eV]	5,1	5,3	5,4	4,9	4,9
LEED					
Facetten	ja	ja	nein	nein	nein
Überstruktur	nein	nein	2x2	nein	nein
Terrassen	nein	nein	nein	ja	nein
ex situ					
SEM	Cu _x Si		CuS	CuS	
Schichtdicke [nm]	45 ± 15		45 ± 15	38 ± 8	
Wachstumsrate [Å/s]	0,25 ± 0,08		0,13 ± 0,04	0,21 ± 0,04	
XRD			Chalkopyrit	nicht eindeutig	

Proben, an denen die Bandstruktur mittels ARUPS untersucht wurde (**Kapitel 5**).

5

Bandstrukturmessungen

Die elektronische Struktur, die die Bindungsverhältnisse der Elektronen in einem Festkörper beschreibt, bestimmt viele Materialeigenschaften, die bei der Entwicklung neuer Materialien und Kontaktphasen für Solarzellen entscheidend sind. Andere materialspezifische Größen, wie z.B. die effektive Masse der Ladungsträger, können direkt aus den Bandstrukturen abgeleitet werden. Daher ist die detaillierte Kenntnis über den Aufbau der elektronischen Struktur technologisch relevanter Festkörper, wie CuInS_2 , von großem Interesse. Mit Hilfe der Rechenkapazität moderner Computer ist man derzeit in der Lage, Festkörperstrukturen aus ersten Prinzipien, d. h. ohne Verwendung von Messdaten, zu bestimmen. Die dabei erreichten Übereinstimmungen mit Experimenten hängen weitgehend von den Näherungen und Ansätzen ab, die bei den Modellrechnungen verwendet wurden. Nur der Vergleich mit dem Experiment kann zeigen, ob und inwieweit in theoretischen Untersuchungen vernachlässigte oder angenäherte Details einen signifikanten Einfluss haben.

Modellrechnungen zur elektronischen Bandstruktur von CuInS_2 , wie in **Kapitel 2.2.2** vorgestellt, stehen jedoch bis zu diesem Zeitpunkt keine veröffentlichten, experimentellen Daten gegenüber. Dabei nimmt gerade CuInS_2 im Vergleich zu anderen Chalkopyriten eine besondere Rolle ein, da es einerseits über eine geringe tetragonale Verzerrung (**Kapitel 2.1.1**, [Abra1973]) verfügt. Andererseits zeigt CuInS_2 nach Kaufmann [Kauf1974] von allen ternären Halbleitern den stärksten Einfluss der d-Zustände auf die Spin-Bahn-Aufspaltung des obersten Valenzbandes, der entscheidend für die Ausprägung der Bandlücke ist. Dies macht CuInS_2 nicht zuletzt zu einem Prüfstein von Modellrechnungen.

Unter diesem Gesichtspunkt wurden Bandstrukturmessungen an ausgewählten, in **Kapitel 4** vorgestellten Proben durchgeführt und mit älteren Berechnungen von Zunger [Jaff1983] und aktuellen von Eyert verglichen.

Bei den Proben handelte es sich um die auf GaAs(111)B und GaAs(100) abgeschiedenen CuInS₂-Schichten (**Kapitel 4.2.2** bzw. **Kapitel 4.2.3**) sowie eine präparierte CuInS₂-Spaltfläche (**Kapitel 4.3**).

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Bandstrukturuntersuchungen anhand ausgewählter Messungen vorgestellt und diskutiert. Die vollständigen Messungen finden sich in **Anhang I-III**.

Eingangs wird zunächst die epitaktische CuInS₂(112)-Schicht mit der Spaltfläche verglichen (**Kapitel 5.1**).

Darauf folgend werden die Bandstrukturmessungen der epitaktischen CuInS₂(001)-Schicht den theoretischen Berechnungen Zungers [Jaff1983] und Eyerts gegenübergestellt (**Kapitel 5.2**).

Danach erfolgt die Betrachtung und Diskussion der Bandstrukturmessung an der epitaktischen CuInS₂(112)-Schicht hinsichtlich der von Eyert berechneten Dispersionen (**Kapitel 5.3**).

Abschließend werden die Ergebnisse der aus den Bandstrukturen bestimmten effektiven Massen der Löcher vorgestellt (**Kapitel 5.4**).

Zunächst erfolgte eine Kalibrierung der Energieskala an einer gesputterten Goldprobe (**Kapitel 3.3.2**).

Anschließend wurden die am „Integrierten System“ präparierten und charakterisierten, epitaktischen Schichten (**Kapitel 4.2.2** und **4.3**) mittels einer Transportbox unter UHV-Bedingungen an den ARUPS-Messplatz am Synchrotron gebracht.

Nachdem eine erste Überprüfung durch LEED-Untersuchungen zeigte, dass die Probenoberfläche den Transport unkontaminiert überstanden hatte und die Oberflächenordnung erhalten geblieben war bzw. im Fall der Spaltfläche eine Oberflächenordnung hinreichend großer Ausdehnung aufwies, erfolgte eine erste Ausrichtung der Probe anhand des LEED-Bildes (**Kapitel 3.3.3**).

Die Position des Analysators exakt senkrecht über der Probe wurde durch kurze Übersichtscans optimiert (**Kapitel 3.3.4**).

Als eine erste Serie wurde stets eine k_{\perp} -Messung durchgeführt. Dabei wurde die Anregungsenergie sukzessiv von 9 eV beginnend in 0,3-eV-Schritten erhöht und ein Spektrum von etwa 10 bis -1 eV Bindungsenergie aufgenommen. Die anregungsenergieabhängige Dispersion wurde mit Endenergien von 24 bzw. 27 eV nahezu über den gesamten Energiebereich des verwendeten Monochromatorgitters (**Kapitel 3.3.1**) ausgedehnt. Nach Abschluss und Aufbereitung einer k_{\perp} -Messung wurden anhand dieser Anregungsenergien ausgewählt, für die die winkelaufgelösten k_{\parallel} -Messungen durchgeführt wurden.

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die k_{\parallel} -Messungen für eine Anregungsenergie von 20 eV an allen Proben durchgeführt. Dabei ergab sich die Auswahl der Anregungsenergie aus der Betrachtung He I-Hauptlinie und der Wirkungsquerschnitte der Cu 3d und S 3p Zustände, die das Valenzband im Wesentlichen bestimmen (**Kapitel 3.3.1**). Mit 20 eV wurde eine Anregungsenergie gewählt, die bei nahezu identischen Wirkungsquerschnitten von Cu 3d und S 3p durch die Nähe zu der bei UPS-Untersuchungen häufig verwendeten He I-Hauptlinie (21,2182 eV) ein Mindestmaß an Vergleichbarkeit mit Messungen ohne Synchrotron-Lichtquelle ermöglicht.

5.1 CuInS₂(112)Probe und Spaltfläche

Sowohl die auf GaAs(111)B abgeschiedene CuInS₂(112)-Schicht (**Kapitel 4.2.2**) als auch die präparierte CuInS₂-Spaltfläche (**Kapitel 4.3**) zeigten bei LEED-Untersuchung Beugungsbilder mit sechszähliger Symmetrie. Ein XRD-Nachweis der Chalkopyrit-Struktur konnte aufgrund der Probenabmessungen der Spaltfläche im Gegensatz zu der epitaktischen Schicht nicht erbracht werden.

Die an Schicht und Spaltfläche im Hinblick auf Ausrichtung am LEED-Bild, Anregungsenergie und Messrichtung durchgeführten Messungen sind in **Tabelle 5.1** zusammengefasst. **Abbildung 5.1** stellt die Verhältnisse der Messrichtung, LEED und Polarisation dar, die in der Spalte LEED durch \parallel und \perp zusammengefasst sind.

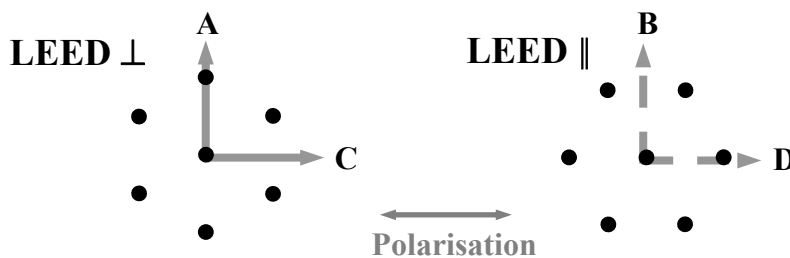


Abb. 5.1: Illustration zur Definition der Messverhältnisse bei LEED-Ausrichtung \parallel und \perp .

Nr.	Probe	E_{hv} [eV]	k	Richtung	Winkel	LEED
1	Schicht	9,5...27,5	\perp		0°	\parallel
2	Schicht	9,5...27,5	\perp		0°	\perp
3	Schicht	17	\parallel	B	polar	\parallel
4	Schicht	17	\parallel	D	azimutal	\parallel
5	Schicht	20	\parallel	B	polar	\parallel
6	Schicht	20	\parallel	D	azimutal	\parallel
7	Schicht	20	\parallel	A	polar	\perp
8	Schicht	20	\parallel	C	azimutal	\perp
9	Spaltfläche	9,5...24,5	\perp		0°	\perp
10	Spaltfläche	20	\parallel	B	polar	\parallel
11	Spaltfläche	20	\parallel	D	azimutal	\parallel
12	Spaltfläche	20	\parallel	A	polar	\perp
13	Spaltfläche	20	\parallel	C	azimutal	\perp

Tab. 5.1: Übersicht der durchgeführten Messungen an der epitaktischen Schicht und der Spaltfläche. Die vollständigen Datensätze der Messungen Nr. 1-8 befinden sich in **Anhang I**, die der Messungen Nr. 9-13 in **Anhang II**.

5.1.1 K_⊥-Messung

Abbildung 5.2 zeigt die gemäß **Kapitel 3.3.5** aufbereiteten K_⊥-Messungen Nr. 2 und Nr. 9 an der epitaktischen Schicht und der Spaltfläche. Eine K_⊥-Messung für jede Orientierung erfolgte nur für die epitaktische Schicht, so dass nur die korrespondierenden Messungen identischer LEED-Bild-Orientierung gegenübergestellt sind. Die zusätzliche K_⊥-Messung Nr. 1 der epitaktischen Schicht verhält sich identisch zu Nr. 2 und findet sich in **Anhang I**.

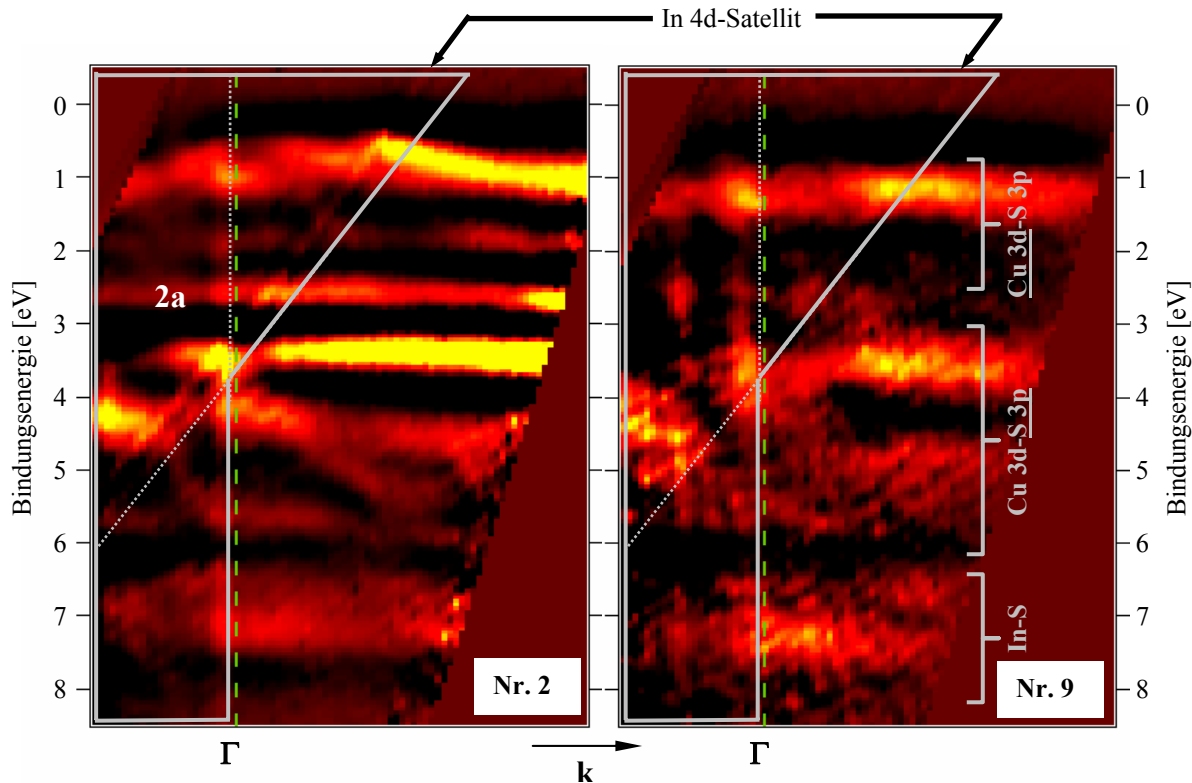
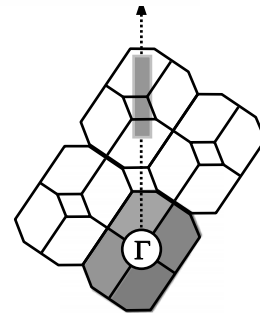


Abb. 5.2: k_{\perp} -Messungen an der CuInS₂(112)-Probe (links) und der Spaltfläche (rechts) bei identischer Orientierung im Vergleich. Der durch die zweite Ordnung des Monochromatorgitters hervorgerufene In 4d-Satellit ist durch Pfeile markiert. Der Bereich, der durch den durchlaufenden In 4d-Satelliten und wesentlich durch Endzustandseffekte gestört ist, ist umrandet. Die Lage der Messung zur ersten Brillouin-Zone wird in der Skizze durch den grauen Bereich markiert. Die Aufteilung in die drei Bandbereiche der Cu 3d-dominierten Zustände (Cu 3d-S 3p), Kupfer-Schwefel-Zustände mit stärkerem Schwefelanteil (Cu 3d-S 3p) und Schwefel-Indium-Zustände (In-S) sind ebenfalls markiert.



Zwischen den beiden Proben zeigen sich gravierende Unterschiede in der Bildqualität aufgrund des Signal-Untergrund-Verhältnisses der Spektren. Dabei ist es gerade die Spaltfläche, die durch ein diffuses und stark verrauschtes Bild auffällt. Es lassen sich wenige Konturen jenseits der Bänderblockaufteilung der Cu 3d-S 3p-, Cu 3d-S 3p- und In-S-Zustände erkennen. Auch lassen sich kaum Dispersionsverläufe erkennen. Dagegen zeigt die k_{\perp} -Messung an der epitaktischen Schicht ein kontrastreiches Bild, das einen markanten Bandverlauf im mittleren Bereich der Cu 3d-S 3p-Zustände erkennen lässt.

In den Messungen an der epitaktischen Schicht lässt sich besonders deutlich ein Artefakt erkennen, das mit steigendem k -Wert, also steigender Anregungsenergie, linear zu niedrigen Bindungsenergien schiebt. In **Abbildung 5.2** ist der Verlauf mit Pfeilen markiert. Dabei handelt es sich um den Satelliten der In 4d-Zustände, der durch die zweite Ordnung des Gittermonochromators verursacht wird. Das störende Artefakt verlässt erst jenseits von etwa 19 eV das aufgenommene Bindungsenergiefenster.

Bereits in Darstellungen der Bindungsenergie über der Anregungsenergie ließ sich eine asymmetrische Form der Dispersion des Valenzbandmaximums beobachten. Eine k_{\perp} -Messung entspricht einem Verlauf durch den Hochsymmetriepunkt Γ und sollte daher jedoch bezüglich diesem eine Symmetrie im Dispersionsverhalten zeigen. Dennoch entzerrte sich die Asymmetrie bei einer Transformation der Messung in den Impulsraum nicht.

Insgesamt zeigt sich der Valenzbandbereich oberhalb der durchlaufenden zweiten Ordnung des Gitters und links vom Γ -Punkt, also zu niedrigen Anregungsenergien hin, verzerrt, was

auf Endzustandseffekte zurückgeführt werden muss. Die Zuordnung der Bindungsenergie der detektierten Photoelektronen geht von einem Endzustand als freies Elektron aus, der mit einer parabelförmigen Dispersion dargestellt werden kann. Dies gilt jedoch nur für Elektronen, die weit über das Vakuumniveau angehoben werden. Besitzen die Photoelektronen dagegen eine geringe Energie, so fällt diese in den Bereich der Leitungsbanddispersionen. Diese weicht im Realfall aber signifikant von einer Parabelform ab, so dass die Zuordnung der Elektronenenergien durch die Wechselwirkung mit diesen Elektronenzuständen verzerrt wird.

Die k_{\perp} -Messungen wurden in einem Anregungsenergiebereich von 9-27 eV durchgeführt, was dazu führt, dass abhängig vom Bindungszustand die Endzustandsnäherung eines freien Elektrons nicht erfüllt ist. In **Abbildung 5.2** ist aus diesem Grund der verzerrte und gestörte Bereich der Messung umrandet, der durch den durchlaufenden In 4d-Satelliten einerseits und andererseits durch Elektronen, deren kinetische Energie kleiner als 10 eV ist, definiert ist.

Bei einer Bindungsenergie von etwa 2,5 eV zeigt sich für die epitaktische Schicht ein intensitätsstarker, nicht-dispergierender Zustand (2a), der jedoch für die Messung an der Spaltfläche nicht verfolgbar zu erkennen ist.

Der für die Spaltfläche beobachtete starke Untergrund sowie die stark verbreiterten, kaum dispergierenden Zustände lassen die Vermutung zu, dass ein nennenswerter Anteil des mit Hilfe von UV-Licht untersuchten Kristallvolumens weitgehend ungeordnet ist. Allein die mit LEED untersuchte Oberfläche der Spaltflächenprobe unterliegt offensichtlich einer strengen Ordnung, die für das LEED-Bild verantwortlich ist. Da die Probe zwischen LEED- und ARUPS-Untersuchung bewegt wurde, ist nicht davon auszugehen, dass die ARUPS-Messung exakt an derselben Stelle durchgeführt wurde, an der das LEED-Bild aufgenommen wurde. Daher können die ARUPS-Spektren von einem Bereich geringerer Qualität stammen.

5.1.2 k_{\parallel} -Messung

Bei Messungen Nr. 12 und Nr. 13 (**Tabelle 5.1**) zeigen sich die gemessenen Bandstrukturen der Spaltfläche kontrastarm und stark verbreitert (**Anhang II**). Offenbar handelt es sich dabei um ein mit der Probenorientierung verknüpft Problem, da es allein bei der Probenausrichtung nach $\text{LEED} \perp$ beobachtet wurde (vgl. k_{\perp} -Messung Nr. 9, **Abbildung 5.2**). Bei den in \parallel -LEED-Ausrichtung der Probe gemessenen Bandstrukturen (Nr. 10 und Nr. 11) zeigt sich ein deutlich höheres Signal-Untergrund-Verhältnis. Durch die damit verbundenen stärkeren Kontraste lassen sich die Verläufe in den Bandstrukturen besser erkennen. Aus diesem Grund sind in **Abbildung 5.3** die Messungen Nr. 6 und Nr. 11 als repräsentative k_{\parallel} -Messungen an epitaktischer Schicht und Spaltfläche gegenübergestellt.

Im Bindungsenergiebereich der epitaktischen Schicht von 4 eV bis 5,5 eV lässt sich ein breites Band erkennen. In diesem Band zeigen sich vor einem schwachen Untergrund charakteristische Bandstrukturverläufe, die sich in den Messungen an der Spaltfläche untergrundfrei wiederfinden lassen.

Dabei fällt auf, dass in den Bandstrukturen der Spaltflächen ein Zustand über die gesamte Breite des mittleren Cu 3d-S_{3p}-Zustandsblocks von 5,5 eV bis 3,5 eV dispergiert. Dieser Verlauf ist bei der epitaktischen Schicht nur angedeutet erkennbar, da er sowohl bei 5,5 eV als auch bei 4 eV unterbrochen scheint.

Im Bereich des Valenzbandmaximums und der In-S-Zustände zeigen Schicht und Spaltfläche ein identisches Verhalten. Trotz dieser größtenteils guten Übereinstimmung in Lage und Verlauf verschiedener charakteristischer Bandverläufe lassen sich bei der epitaktischen Schicht scharf abgebildete, nicht-dispergierende Zustände bei etwa 2,5 eV (6a) und 6 eV (6b) identifizieren, die sich ähnlich wie der zuvor erwähnte Untergrund im Bereich von 4 - 5,5 eV bei der Spaltfläche nur andeuten oder gänzlich fehlen.

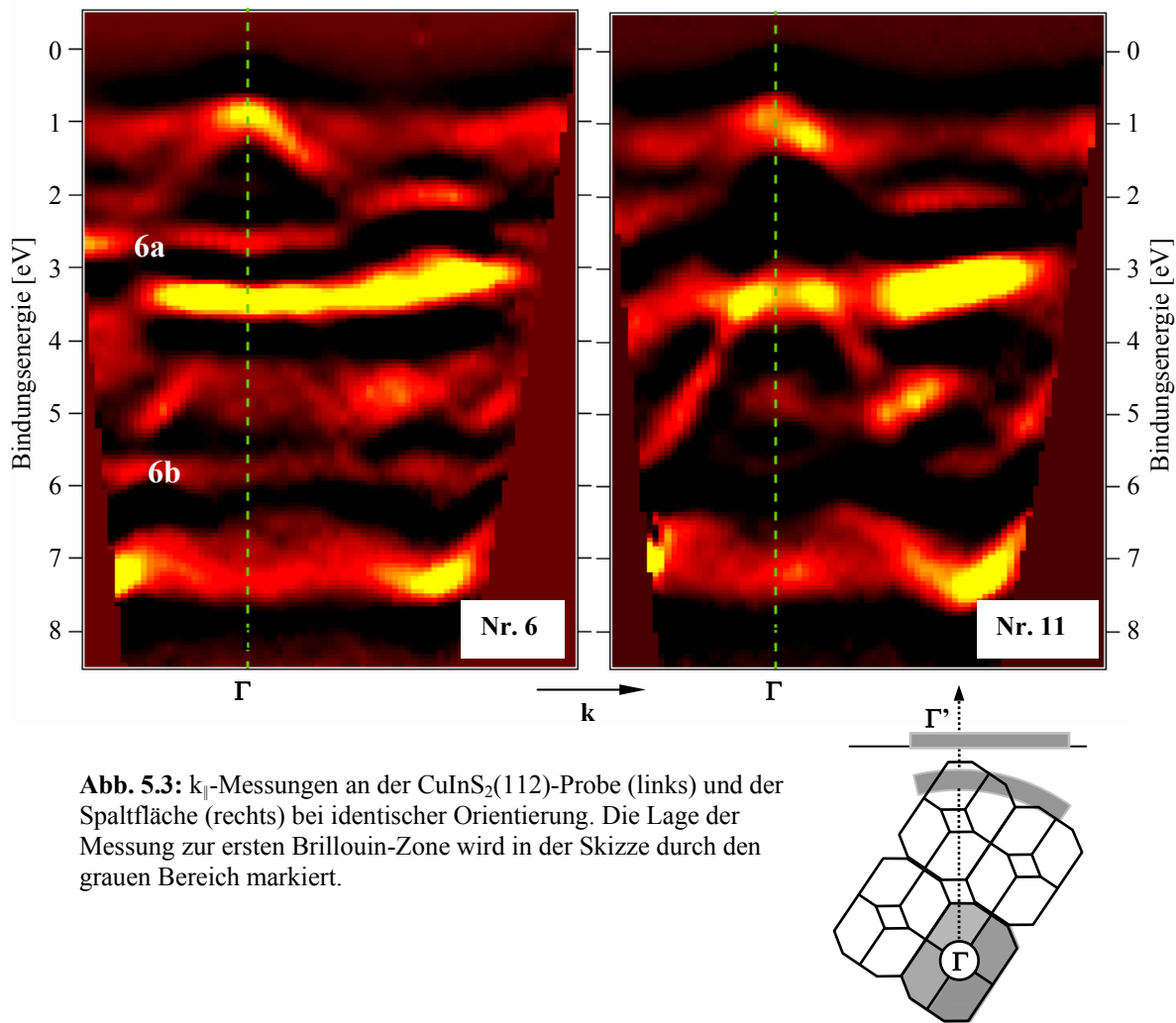


Abb. 5.3: $k_{||}$ -Messungen an der CuInS₂(112)-Probe (links) und der Spaltfläche (rechts) bei identischer Orientierung. Die Lage der Messung zur ersten Brillouin-Zone wird in der Skizze durch den grauen Bereich markiert.

Ein Oberflächenzustand als Erklärung für einen oder mehrere der Zustände scheidet aus, da die Strukturen sich sowohl bei k_{\perp} -Messungen als auch $k_{||}$ -Messungen als konstant und ohne Dispersion zeigen. Ein Oberflächenzustand würde sich in k_{\perp} -Messungen zwar als nicht-dispersierender Zustand zeigen, jedoch bei $k_{||}$ -Messungen eine Dispersion aufweisen [Lüth2001].

Diese bei Bandstrukturmessungen an der epitaktischen Schicht auftretenden nicht-dispersierenden Zustände lassen sich auf die bei der epitaktischen Schicht festgestellte Bildung von Kupfersulfid-Kristalliten zurückführen (**Kapitel 4.2.2.2**). Die Kupfersulfid-Segregation ist polykristallin und zeigt demzufolge bei ARUPS-Untersuchungen keine Dispersion. Ein Vergleich mit einem UP-Spektrum von Cu₃S₂ [He2001] zeigt, dass sich die beobachteten nicht-dispersierenden Zustände mit den dominanten Zuständen des Cu₃S₂-Valenzbandspektrums in Verbindung bringen lassen (**Abbildung 5.4**).

Die Lage der nicht-dispersierenden Zustände in den Bandstrukturen stimmt mit den charakteristischen Zuständen des Cu₃S₂ überein. Dabei fallen bei etwa 3,5 eV und 7 eV Cu₃S₂-Zustände mit Zuständen zusammen, die auch an der Spaltfläche beobachtet werden konnten.

Die Unterbrechung des stark dispersierenden Cu 3d-S 3p-Zustandes ist womöglich auch auf die Überlagerung mit dem CuS-Spektrum zurückzuführen. Andererseits konnte durch eine XRD-Untersuchung nicht gesichert werden, dass es sich bei der Spaltfläche um CuInS₂ in Chalkopyrit-Struktur handelt, so dass es sich dabei auch um ein Sphalerit-Charakteristikum handeln könnte. Das sechszählige LEED-Bild kann auch auf eine oberflächennahe Sphaleritordnung hindeuten. Ob jedoch eine statistische Verteilung von Kupfer und Indium im

Sphalerit-Kationenuntergitter derartige Auswirkungen auf die Bandstrukturen hat, lässt sich nicht abschätzen. Selbst eine Berechnung ist kaum möglich, da durch die statistische Verteilung unterschiedlicher Kationenatome die für die Berechnung notwendig vorausgesetzte Periodizität des Kristallgitters nicht mehr gegeben ist. Da bis auf die beschriebenen nicht-dispergierenden Zustände, die sich den Kupfersulfid-Kristalliten zuordnen lassen, die Bandstrukturen jedoch ähnliche Verläufe zeigen und für die CuInS₂(112)-Schicht die Chalkopyrit-Ordnung nachgewiesen werden konnte, wird diese bei dem in **Kapitel 5.3** folgenden Vergleich der Bandstrukturmessungen mit den korrespondierenden Bandstrukturberechnungen Eyerts herangezogen.

Weiterhin sind diese Strukturen ebenfalls bei den Bandstrukturmessungen an der CuInS₂(001)-Schicht zu erwarten, da auch für die CuInS₂(001)-Schicht (**Kapitel 4.2.3**) Kupfersulfid-Kristallite an der Oberfläche nachgewiesen werden konnten. Bei einem Vergleich mit theoretischen Berechnungen müssen diese nicht-dispergierenden Zustände im Falle eines Unterschieds ignoriert werden, da sie dem Cu₃S₂ zuzuweisen sind.

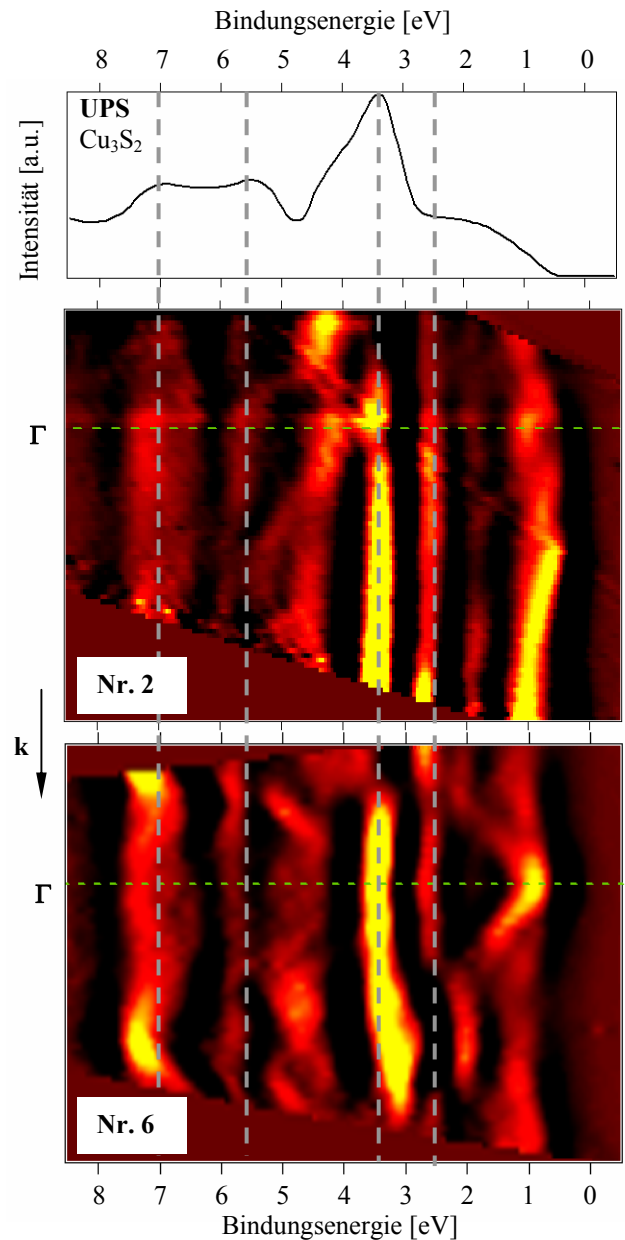


Abb. 5.4: UPS-Valenzband-Spektrum von Cu₃S₂ [He2001] im Vergleich zu den Bandstrukturmessungen Nr. 2 und Nr. 6 der epitaktischen Schicht.

5.1.3 Zusammenfassung

Die Spaltfläche zeigt trotz scharfen LEED-Bildes aufgeweitete Strukturen bei geringerem Signal-Untergrund-Verhältnis. Dies ist womöglich darauf zurückzuführen, dass die Einkristallinität der Spaltfläche lokal stark begrenzt war, so dass bei ARUPS- und LEED-Untersuchung, die nicht zwingend an identischen Positionen auf der Probe durchgeführt wurden, Bereiche unterschiedlicher Kristallqualität charakterisiert wurden. Aufgrund des sechszähligen LEED-Bildes und dem fehlenden XRD-Nachweis einer Chalkopyritordnung kann zudem eine Sphaleritordnung nicht ausgeschlossen werden.

Die Spaltfläche und epitaktische CuInS₂(112)-Schicht zeigen größtenteils gute Übereinstimmungen in den charakteristischen Bandstrukturverläufen. Bei der epitaktischen Schicht lassen sich nicht-dispergierende Zustände bei Bindungsenergien von 2,5 eV und 5,5 eV auf Kupfersulfid-Kristallite zurückführen, die an der Oberfläche der epitaktischen Schicht nachgewiesen worden sind und deren polykristalline Struktur bei ARUPS-Untersuchungen naturgemäß keine Dispersion aufweist. Dementsprechend sind diese nicht-dispergierenden Strukturen ebenfalls bei der CuInS₂(001)-Schicht zu erwarten.

5.2 CuInS₂ (001)

Die auf GaAs(100)-Substrat abgeschiedene Schicht CuInS₂(001) (**Kapitel 4.2.3**) ist über das LEED-Bild eindeutig orientierbar (**Kapitel 3.3.3**). Unterschiedliche Richtungen der k_{\parallel} -Messungen wurden über eine Ausrichtung der Probe am LEED-Bild erreicht. Über die im LEED-Bild identifizierbare Stufung der Oberfläche in einer Vorzugsrichtung ergeben sich bestimmte Verhältnisse bezüglich der festgelegten Polarisation und Messrichtung auf der Oberfläche, die die Orientierung der Probe eindeutig definieren. Die an der CuInS₂(001)-Probe durchgeführten Bandstrukturmessungen sind im Hinblick auf Messrichtung, Anregungsenergien und geometrische Verhältnisse in **Tabelle 5.2** aufgelistet. **Abbildung 5.5** dient der Definition der verwendeten Nomenklatur von \parallel und \perp bezüglich der Terrassen.

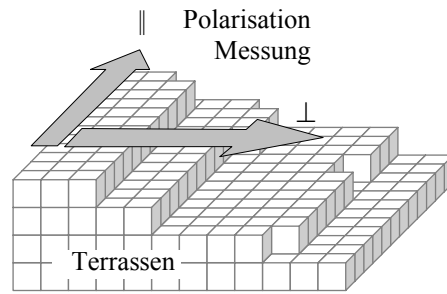


Abb. 5.5: Illustration zur Definition der Messverhältnisse bei Terrassen-Ausrichtung \parallel und \perp .

Es wurden k_{\parallel} -Messungen mit Anregungsenergien von 15 eV, 20 eV und 27 eV durchgeführt. Dabei zeigte sich jedoch, dass die bei 15 eV aufgenommenen Bandstrukturen im Bereich hoher Bindungsenergien eng zusammenschnüren, was einen Vergleich der dort ohnehin nur schwach dispergierenden Bänder erschwert. Außerdem ist der Cu 3d-S 3p-Zustandsbereich bei 15 eV im Vergleich mit k_{\parallel} -Messungen bei 20 eV wenig kontrastreich und ohne markante Verläufe. Zudem ist aufgrund der geringen Anregungsenergie der Einfluss der Endzustände nicht zu vernachlässigen.

Während bei 20 eV die Wirkungsquerschnitte von Cu und S etwa gleich groß sind, verschiebt sich das Wirkungsquerschnitt-Verhältnis von Cu:S bei einer Anregungsenergie von 15 eV zu Cu:S = 1:3 und liegt für 27 eV sogar bei Cu:S = 7:1 (**Abb. 3.6**). Dieses Missverhältnis führt bei einer Anregungsenergie von 27 eV offenbar dazu, dass sich ein detaillierter Bandstrukturverlauf in streifenförmige Strukturen auflöst. Zwar lassen sich die bekannten drei Bandstrukturblöcke Cu 3d-S 3p, Cu 3d-S 3p und In-S identifizieren, die streifenförmigen Strukturen zeigen jedoch insbesondere im Bereich der Cu 3d-S 3p-Zustände keine nachvollziehbare Dispersion.

Tab. 5.2: Übersicht der durchgeführten Messungen an einer epitaktischen CuInS₂(001)-Schicht. Die vollständigen Datensätze der Messungen Nr. 14-29 finden sich in **Anhang III**.

Nr.	Richtung	E_{hv} [eV]	k	Polarisation Terrassen	Winkel	Messung Terrassen	Messung Polarisation
14	Γ -T	9,5...27,5	\perp	45°	0°		
15	Γ -T	9,5...27,5	\perp	\parallel	0°		
16	Γ' -N'	15	\parallel	\parallel	azimutal	\parallel	\parallel
17	Γ' -N'	15	\parallel	\parallel	polar	\perp	\perp
18	Γ' -N'	15	\parallel	\perp	polar	\parallel	\perp
19	Γ' -N'	20	\parallel	\parallel	azimutal	\parallel	\parallel
20	Γ' -N'	20	\parallel	\parallel	polar	\perp	\perp
21	Γ' -N'	20	\parallel	\perp	polar	\parallel	\perp
22	Γ' -N'	27	\parallel	\parallel	azimutal	\parallel	\parallel
23	Γ' -N'	27	\parallel	\parallel	polar	\perp	\perp
24	Γ' -L'	15	\parallel	45°	azimutal	45°	\parallel
25	Γ' -L'	15	\parallel	45°	polar	45°	\perp
26	Γ' -L'	20	\parallel	45°	azimutal	45°	\parallel
27	Γ' -L'	20	\parallel	45°	polar	45°	\perp
28	Γ' -L'	27	\parallel	45°	azimutal	45°	\parallel
29	Γ' -L'	27	\parallel	45°	polar	45°	\perp

Daher werden im Weiteren Bandstrukturmessungen der (001)-Oberfläche bei einer Anregungsenergie von 20 eV vorgestellt und diskutiert. Die vollständigen Datensätze der k_{\parallel} -Messungen Nr. 16-18, Nr. 22-25 und Nr. 28-29 befinden sich in **Anhang III**.

5.2.1 CuInS₂ (001) Γ -T

Die von Zunger 1983 berechneten Bandstrukturen [Jaff1983] lassen sich allein mit k_{\perp} -Messung an der CuInS₂(001) vergleichen, die der Richtung Γ -T entspricht. Die experimentelle Überprüfung anderer von Zunger berechneter Verläufe sind an der (001)- und (112)-Oberfläche ohne eine exakte Kenntnis des inneren Potentials nicht möglich. Zu diesem Zweck muss nicht nur der Winkel variiert werden, sondern auch die Anregungsenergie entsprechend angepasst werden, um so lineare Verläufe entlang des Brillouin-Zonen-Randes zu vermessen.

Die k_{\perp} -Messungen Nr. 14 und Nr. 15 bei unterschiedlichen Probenorientierungen zeigen keine signifikanten Unterschiede, so dass nur Nr. 15 als Vergleichsmessung vorgestellt wird. **Abbildung 5.6** zeigt die k_{\perp} -Messung Nr. 15 an der CuInS₂(001)-Oberfläche im Vergleich mit den von Eyert und Zunger berechneten Bandstrukturverläufen entlang der entsprechenden Richtung Γ -T. Analog zu **Abbildung 5.2** wird hier die Symmetrie des aufgenommenen Bandstrukturbereichs durch den durchlaufenden In 4d-Satelliten des Monochromatorgitters und durch Endzustandseffekte aufgrund geringer Anregungsenergien verzerrt. Der gestörte

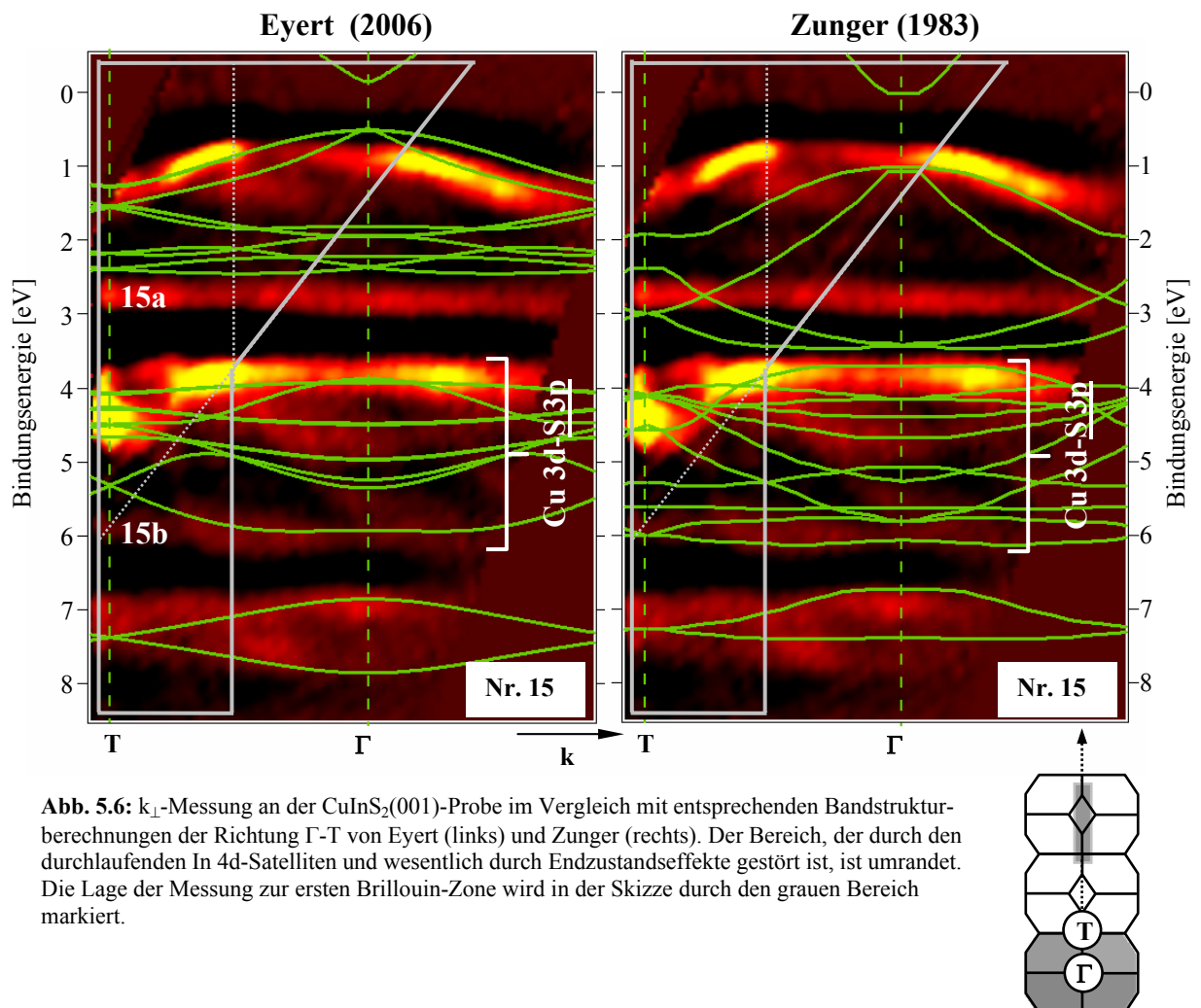


Abb. 5.6: k_{\perp} -Messung an der CuInS₂(001)-Probe im Vergleich mit entsprechenden Bandstrukturberechnungen der Richtung Γ -T von Eyert (links) und Zunger (rechts). Der Bereich, der durch den durchlaufenden In 4d-Satelliten und wesentlich durch Endzustandseffekte gestört ist, ist umrandet. Die Lage der Messung zur ersten Brillouin-Zone wird in der Skizze durch den grauen Bereich markiert.

Bereich ist in den Abbildungen eingerahmt. Wie auch für die (112)-Oberfläche zeigt sich der Energiebereich des verwendeten Gitters für die (001)-Oberfläche als zu klein, um die Abbildung eines vollständigen Γ - Γ -Laufes zu ermöglichen.

Bei etwa 2,5 eV (15a) und etwas schwächer bei 6 eV (15b) zeigen sich nicht-dispergierende Zustände, die den CuS-Kristalliten an der Oberfläche zugeordnet werden können (**Kapitel 5.1.2**).

Die berechneten Dispersionen der Richtung Γ -T von Eyert und Zunger liefern generell zu niedrige Bindungsenergien, wie man bei einem Vergleich der Messung mit **Abbildung 2.9** erkennt. Dies rührt offensichtlich wesentlich von der Unterschätzung der optischen Bandlücke in den berechneten Bandstrukturen her, die typisch für LDA und GGA-Näherungen ist. Die stärkere Lokalisation der d-Bänder, die die Aufspaltung und damit die energetische Lage des oberen Valenzbandes bestimmt, wird in den Näherungen gänzlich vernachlässigt bzw. nur in erster Näherung berücksichtigt.

Aus diesem Grund wurden in **Abbildung 5.6** die berechneten Bandstrukturen mit einem Energie-Offset versehen, mit dem die Lage des mittleren Bandstrukturbereiches der schwefeldominierten Cu 3d-S 3p-Zustände von Rechnung und Messung angepasst wurde. An dem Offset, der für die Berechnungen Eyerts 0,5 eV, für die Zungers 1,0 eV betrug, wird deutlich, dass die Berechnung Eyerts auf Basis der generalisierten Gradientennäherung (GGA) der experimentell ermittelten Lage näher kommen, als die Zungers, die auf der lokalen Dichtenäherung (LDA) basieren. Die energetische Ausdehnung des Bereichs von etwa 2 eV wird von Zunger wie Eyert gleichermaßen gut wiedergegeben. Auch in der Darstellung der Bandlücke zwischen dem Cu 3d-S 3p-Bereich und den In-S-Zuständen unterscheiden sich Eyert und Zunger nicht wesentlich. Allerdings gibt die von Eyert berechnete, zu niedrigen und höheren Energien gleichermaßen ausgedehnte Dispersion der In-S-Zuständen die Messungen wesentlich besser wieder als die Zungers.

Verbunden mit dem generellen Offset der berechneten Bandstrukturen wird im Vergleich mit der Messung deutlich, dass in Eyerts Berechnungen der Bandabstand zwischen den kupfer- und schwefeldominierten Cu 3d-S 3p-Bereichen überschätzt wird, von Zunger jedoch unterschätzt wird.

Ein zusätzlicher Energie-Offset der Cu 3d-S 3p-Zustände um etwa 0,3 eV (Eyert) bzw. 0,1 eV (Zunger), der die berechneten Bandstrukturen mit den Messungen zur Deckung bringt, zeigt jedoch, dass beide Berechnungen den Dispersionsverlauf des Valenzbandmaximums ähnlich gut wiedergeben. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den Berechnungen Eyerts und Zungers im Bereich der Cu 3d-S 3p-Zustände liegen jedoch in der Dispersion der Zustände des unteren Cu 3d-S 3p-Bereichs. Es lassen sich in den Messungen keine Hinweise auf starke Dispersionen, wie sie Zungers Berechnungen liefern, finden. Der nicht-dispergierende Zustandsverlauf bei 2,5 eV kann jedoch auch nicht als zweifelsfreie Bestätigung für den flacheren Verlauf, zu den Eyerts Berechnungen führen, gewertet werden. Dieser muss über einen Vergleich Cu₃S₂-Kristalliten an der Oberfläche zugeordnet werden (**Abb. 5.4**).

Die berechneten Bandstrukturen innerhalb der Cu 3d-S 3p-Bereiche zeigen ähnliche Strukturen, wenngleich die von Eyert berechneten Dispersionen flacher und energetisch enger beieinander liegen. Details in den Bereichen sind nur schwer auszumachen.

Abbildung 5.7 zeigt kontrastverstärkte Ausschnitte des mittleren Bandstrukturbereichs im Vergleich mit den Berechnungen. Man erkennt, dass in beiden Fällen der Verlauf der obersten berechneten Zustände (15c) ähnlich gut den Intensitätsverlauf der Messung wiedergibt. Auch die leicht nach unten gebogenen Dispersionen im mittleren Bereich scheinen, wenn auch nicht perfekt in der energetischen Lage, so doch im Verlauf korrekt dargestellt. Zwei markante Dispersionen, die sich vom mittleren Bereich bis zum untersten Zustand erstrecken, werden allerdings nicht durch die Rechnungen vorhergesagt.

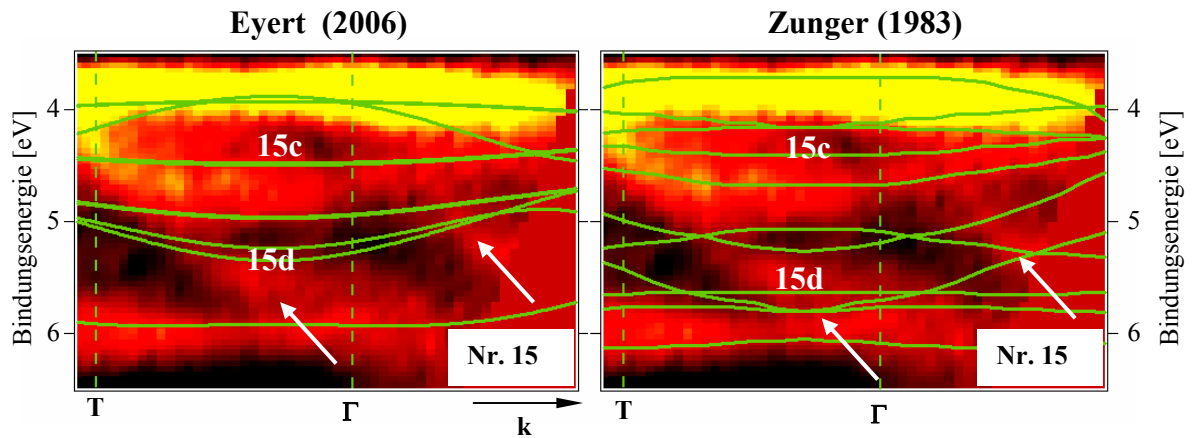


Abb. 5.7: Kontrastverstärkte Ausschnitte des Cu 3d-S 3p-Bereichs aus $k_{||}$ -Messung an der CuInS₂(001)-Probe (Abb. 5.6) im Vergleich mit entsprechenden Bandstrukturberechnungen der Richtung Γ -T von Eyert (links) und Zunger (rechts).

Der Verlauf der von Zunger berechneten Bandstrukturen zeigt zwar grundsätzlich ein ähnliches Dispersionsverhalten, allerdings erstrecken sich die nach unten gebogenen Dispersionen (15d) des mittleren Bereichs deutlich tiefer bis zum unteren Rand des Cu 3d-S 3p-Bereichs als bei Eyert. Dabei modellieren sie zwar nicht die beiden nahezu linearen Dispersionen (\rightarrow) nach, weisen allerdings an den intensitätsstärksten Punkten markante Kreuzungspunkte mit anderen flacheren Zuständen auf. In Anbetracht der Asymmetrie zum Γ -Punkt dieser Dispersionen, die sich auch bei einer Drehung der Polarisationsrichtung nicht änderte, ist allerdings fraglich, ob es sich um Chalkopyrit-Bandstrukturen handelt, die mit den Rechnungen verglichen werden können.

Insgesamt scheinen die flacheren und weniger stark dispergierenden Bandstrukturen Eyerts mit denen der Messung übereinzustimmen. Diese Bewertung stützt sich vor allem auf die Übereinstimmungen Eyerts im oberen Cu 3d-S 3p-Bereich und die in den Messungen fehlenden starken Dispersionen im unteren Cu 3d-S 3p- und Cu 3d-S 3p-Bereich, wie sie von Zungers berechnet wurden. Im Vergleich mit Zungers Berechnungen überzeugen die Berechnungen Eyerts auch nicht zuletzt durch die insgesamt größere Nähe der energetischen Lage der berechneten Zustände mit den experimentellen Werten.

5.2.2 CuInS₂ (001) Γ' -N'

Für die CuInS₂(001)-Oberfläche, die ein LEED-Bild mit vierzähliger Symmetrie aufweist, entsprechen Messungen, die in Winkeln von 90°, 180° und 270° zueinander orientiert sind, identischen Richtungen durch den reziproken Raum. Daher werden aufgrund der Messgeometrie (Abb. 3.5) bei einer Ausrichtung des Kristalls durch azimutale und polare Messung identische Verläufe durch den reziproken Raum aufgenommen, die sich allein in der Orientierung der Polarisationsrichtung zur Messebene unterscheiden.

Die im LEED-Bild der CuInS₂(001)-Probe identifizierte Terrassenstruktur der Oberfläche (Abb. 4.46) erweist sich jedoch bei einer ARUPS-Untersuchung als störend und die Dispersion nahezu aufhebend. Abbildung 5.8 zeigt eine $k_{||}$ -Messung in Γ' -

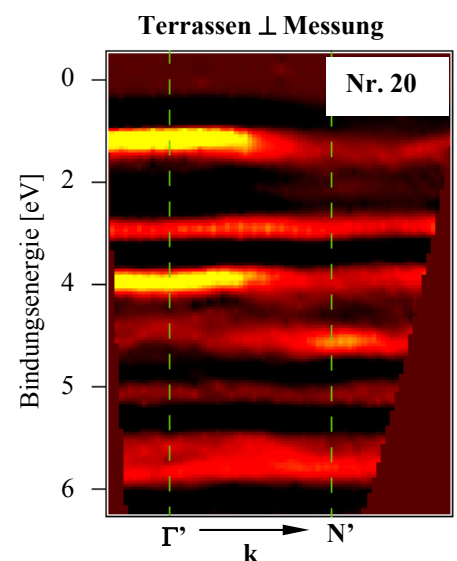


Abb. 5.8: $k_{||}$ -Messungen an der CuInS₂(001)-Probe senkrecht zu den Terrassen (Abb 5.5) zeigen nahezu polykristalline, nicht-dispergierende Bandstrukturen.

N'-Richtung bei einer Anregungsenergie von 20 eV, die parallel zur Terrassenstruktur des LEED-Bildes, also senkrecht zu den Terrassen selbst verläuft (Abb. 5.5). Allein im Bereich des Valenzbandmaximums und in unmittelbarer Umgebung der Projektion des Γ -Punktes Γ' lässt sich ein schwaches Dispersionsverhalten ausmachen. Abgesehen davon scheinen die Zustände wie bei einer ARUPS-Untersuchung an einer polykristallinen Probe in der Bindungsenergie konstant zu sein. Aufgrund dieses Effektes wurde nach einer Messung parallel und senkrecht zur Terrassenstufung (Abb. 5.5) die Probe um 90° gedreht und erneut parallel zur Terrassenstufung vermessen, um eine Drehung der Polarisationsrichtung bezüglich der Messrichtung auf der Oberfläche zu erreichen. Messapparaturbedingt variiert dabei auch die Ausrichtung der linearen Polarisation bezüglich der Terrassenstufung.

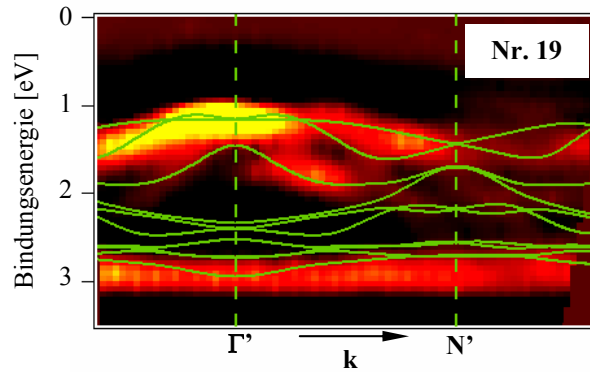


Abb. 5.10: Bereich des Valenzbandmaximums der azimuthalen k_{\parallel} -Messungen an der CuInS₂(001)-Probe. Die entsprechenden Bandstrukturberechnungen der Richtung Γ' -N' von Eyert wurden um zusätzliche 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Abbildung 5.9 zeigt die k_{\parallel} -Messung in Γ' -N' bei einer Anregungsenergie von 20 eV und zwei unterschiedlichen Ausrichtungen des Kristalls (**Tabelle 5.2**). Dabei verläuft die Messung parallel zu der im LEED-Bild beobachteten Terrassenstruktur (Abb. 5.5). Die berechneten

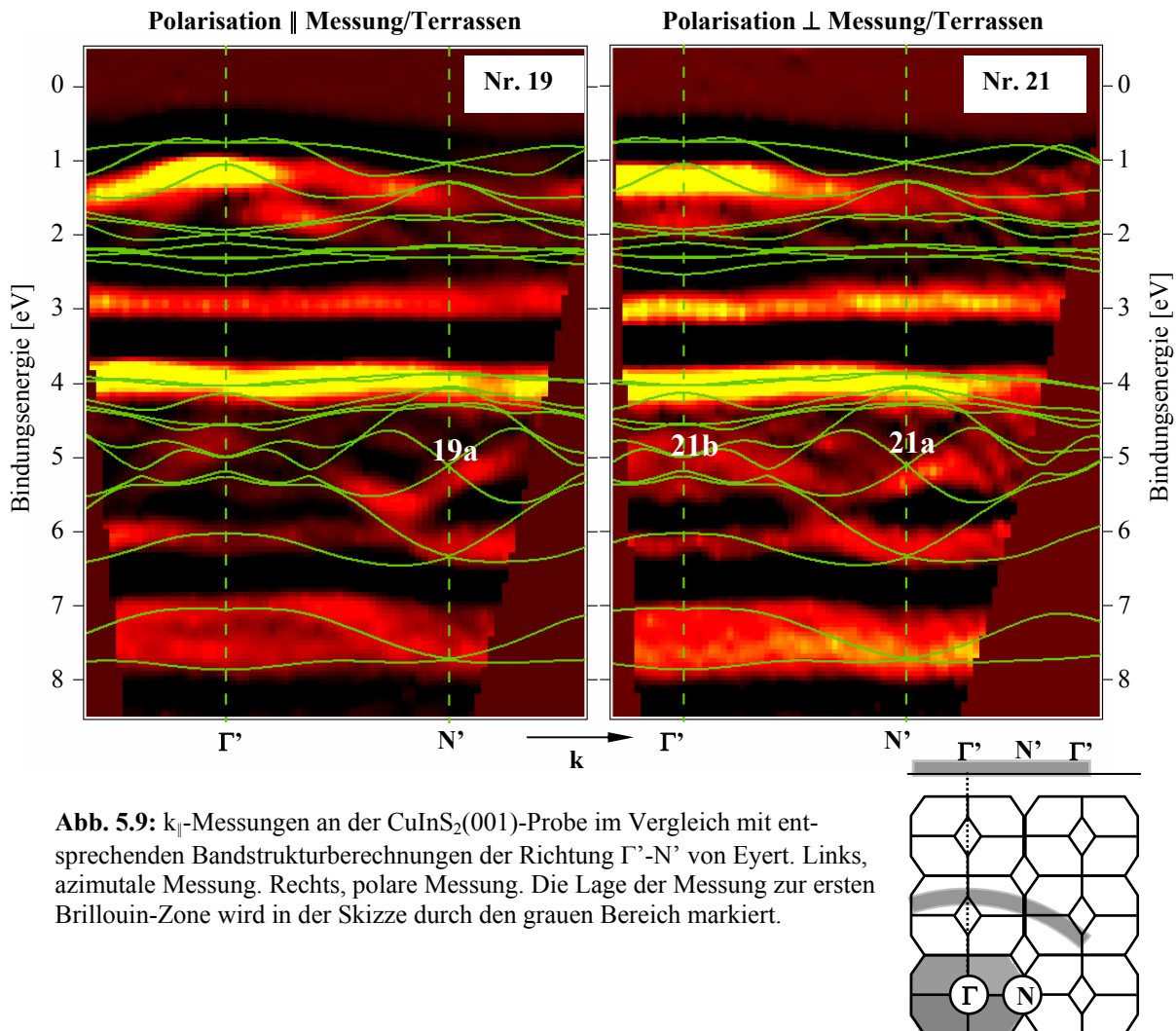


Abb. 5.9: k_{\parallel} -Messungen an der CuInS₂(001)-Probe im Vergleich mit entsprechenden Bandstrukturberechnungen der Richtung Γ' -N' von Eyert. Links, azimuthale Messung. Rechts, polare Messung. Die Lage der Messung zur ersten Brillouin-Zone wird in der Skizze durch den grauen Bereich markiert.

Bandstrukturen wurden ebenso wie in **Abbildung 5.6** durch einen Energie-Offset von 0,5 eV an die Lage des mittleren Cu 3d-S 3p-Bereichs von 4 - 6 eV angepasst, da die Berechnungen Eyerts, wie unter **Kapitel 3.4** beschrieben, für einen Radius erfolgten, der sich bei einer Bindungsenergie von 5,5 eV ergibt.

Analog zu den k_{\perp} -Messungen (**Abb. 5.6**) setzen die Berechnungen Eyerts die das Valenzbandmaximum beschreibenden Bandstrukturen bei zu niedrigen Bindungsenergien an, was zu der Unterschätzung der optischen Bandlücke beiträgt. Eine zusätzliche Verschiebung der Cu 3d-S 3p-Zustände mit stärkerem Kupferanteil um 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien zeigt jedoch eine hervorragende Deckung der grundsätzlichen Bandstrukturverläufe. (**Abbildung 5.10**). Offenbar führt die von Eyert verwendete Näherung der GGA im Zusammenhang mit den stärker lokalisierten d-Bändern des Kupfers in erster Linie zu einer verschobenen energetischen Lage der Bandstrukturen. Die Modellierung des grundsätzlichen Verlaufs der Dispersion wird dagegen offenbar sehr gut wiedergegeben.

Beide in **Abbildung 5.9** dargestellten Messungen zeigen einen insgesamt identischen Verlauf der Dispersion, wobei jedoch die Messung, bei der die Polarisations senkrecht zur Messrichtung auf der Probenoberfläche bzw. Terrassenstufung erfolgt, besonders im Cu 3d-S 3p-Bereich etwas diffuser und weniger kontrastreich ist. Eine Messung parallel zu den Terrassen zeigt dagegen scharfe, gut verfolgbare Strukturen. Im Bereich der Cu 3d-S 3p-Zustände lassen sich charakteristische Dispersionsverläufe erkennen, die sehr gut durch die theoretischen Bandstrukturen Eyerts wiedergegeben werden. Dabei lässt sich allerdings bei einer Messung, bei der die Polarisationsrichtung in der Messebene liegt, nur einer von zwei in der Projektion des N-Punktes N' kreuzenden Zustandsverläufe (21a) erkennen.

Ein möglicher Auswahlregeleffekt aufgrund der gedrehten Polarisationsrichtung wäre als Ursache dafür denkbar (**Kapitel 2.4.2**) [Hüfn1996]. In diesem Fall sollte bei einer Drehung der Polarisationssebene zur Messebene der sichtbare Zustand im linken Bild verschwinden und der fehlende erscheinen. Im diffuseren Bild der Messung bei gedrehter Probe lässt sich in an dieser Stelle (21a) ein möglicher Zustandsverlauf nur erahnen. Auch in der Nähe von Γ' zeigen sich Strukturen (21b), die sich mit den Rechnungen decken.

Der in **Kapitel 2.4.2** dargelegte einfache Zusammenhang von Auswahlregeln lässt sich jedoch hier nur bedingt anwenden. Die Bedingung, dass die Polarisationsrichtung während der Messung in der Ebene liegt, die von Oberflächennormalen und Detektionsrichtung aufgespannt wird, ist im linken Bild erfüllt, da es sich um eine azimutale Messung handelt. Die alternative Bedingung, dass die Polarisationsrichtung während der Messung orthogonal zu dieser Ebene liegt, ist aber bei einer polaren Messung (rechtes Bild) nicht erfüllt. Bei einer polaren Messung liegen Detektionsrichtung, Flächennormale und einfallender Lichtstrahl nicht mehr konstant in einer Ebene, wie man anhand von **Abbildung 3.5** leicht ersehen kann. Dies hat zur Folge, dass sich bei dieser Messgeometrie in polaren Messungen die Auswahlregelbedingungen mit dem Winkel ändern und so in einer polaren Messung aufgrund von Auswahlregeln Zustände kontinuierlich erscheinen und verblassen können, was insbesondere bei einem derartig diffusen Bild eine Differenzierung erschwert. Tatsächlich führt diese unbeständige und teilweise Erfüllung der Auswahlregeln auch erst zu dieser diffusen Abbildung der Zustände.

Der Einfluss von Auswahlregeln aufgrund der unterschiedlichen Polarisationsrichtung der anregenden Synchrotronstrahlung zeigt sich deutlicher bei einer Messung in Γ' -L'-Richtung.

5.2.3 CuInS₂ (001) Γ' -L'

Die Γ' -L'-Richtung liegt gegenüber der Γ' -N'-Richtung um 45° bezüglich der (001)-Achse gedreht. Daraus folgt, dass eine azimuthale wie polare Messung jeweils ebenfalls in einem Winkel von 45° über die Terrassen erfolgt, was einen im Zusammenhang mit **Abbildung 5.9** diskutierten, negativen Einfluss auf die Qualität der Messungen hat.

Entsprechend der Messgeometrie (**Abb. 3.5**) ist für azimuthale wie polare Messungen auch die Polarisationsrichtung um 45° gegenüber den Terrassen gedreht. Im Hinblick auf die in **Kapitel 2.4.2** diskutierten einfachen Auswahlregeln sei an dieser Stelle erneut darauf hingewiesen, dass diese Überlegungen nur für eine winkelaufgelöste Messung in azimuthaler Richtung gelten. Nur für diese ist während der gesamten Messreihe die Bedingung erfüllt, dass Polarisationsrichtung, Spiegelebene und Messebene identisch sind. Für die zur azimuthalen Messung um 90° gedrehte polare Messung liegt der einfallende Lichtstrahl nicht mehr in der Messebene. Die polare Messung ist zudem, bedingt durch die apparativen Verhältnisse, in einer der beiden Auslenkungsrichtungen aus der senkrechten Messposition auf wenige Grad beschränkt.

Abbildung 5.11 zeigt die Messungen in Γ' -L'-Richtung bei einer Anregungsenergie von 20 eV in azimuthaler (Nr. 26) und polarer (Nr. 27) Richtung. Beide Messungen weisen ähnliche Verläufe auf und auch die Qualität ist aufgrund der im gleichen Maße über die Stufenkanten der Oberfläche erfolgten Messung vergleichbar. Trotz einer leichten Unschärfe der gemessenen Zustände lassen sich die charakteristische Zustände gut verfolgen.

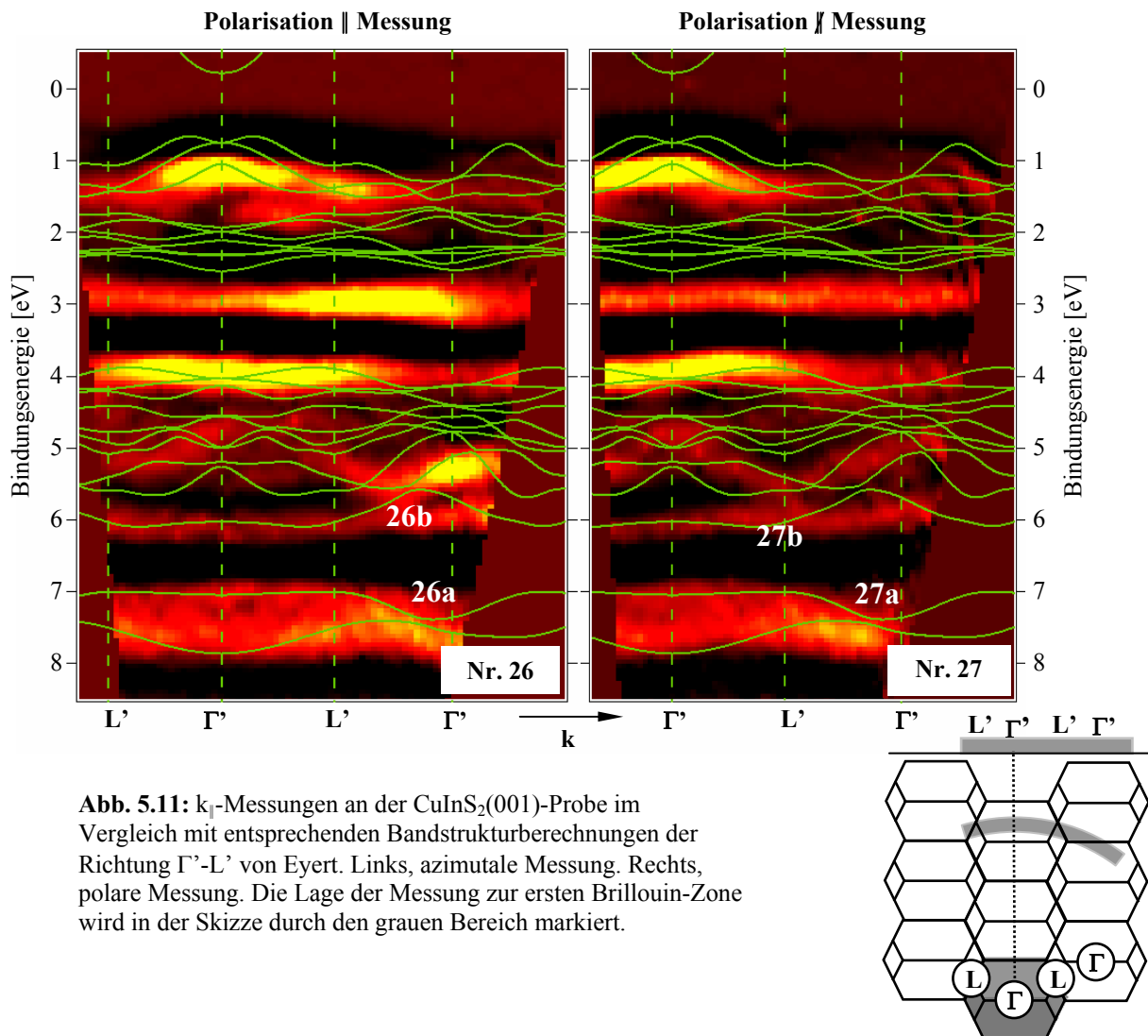


Abb. 5.11: k_{\parallel} -Messungen an der CuInS₂(001)-Probe im Vergleich mit entsprechenden Bandstrukturberechnungen der Richtung Γ' -L' von Eyert. Links, azimuthale Messung. Rechts, polare Messung. Die Lage der Messung zur ersten Brillouin-Zone wird in der Skizze durch den grauen Bereich markiert.

Eine Einschnürung der berechneten In-S-Zustände (26a, 27a) lässt sich in der Intensitätsverteilung für beide Messungen gut nachvollziehen. Die energetische Ausdehnung der In-S- und Cu 3d-S 3p-Bereiche sowie der Bandlücke zwischen diesen ist perfekt wiedergegeben. Die berechneten Cu 3d-S 3p-Zustände liegen bei Bindungsenergien, die, wie schon bei der Γ -T- und der Γ' -N'-Richtung festgestellt, verglichen mit den Messungen um 0,3 eV zu niedrig sind. Bei einer entsprechenden Anpassung zeigt sich jedoch, dass der grundsätzliche Verlauf der Dispersion der Berechnungen durch die Messungen bestätigt wird.

Im Bereich der Cu 3d-S 3p-Zustände lassen sich für beide Messrichtungen markante Verläufe identifizieren (Abb. 5.12). Obwohl sich die Verläufe in diesem Bereich qualitativ ähneln erscheint ein Knick, der in Messung Nr. 26 zwischen Γ' und L' (26b) liegt, in Messung Nr. 27 zur Projektion des L-Punktes L' (27b) verschoben.

Vergleicht man jedoch die Bandstrukturverläufe in diesem Bereich mit den von Eyert berechneten, so erkennt man, dass ein Cu 3d-S 3p-Zustand im Zusammenspiel mit zwei weiteren einen Kreuzungspunkt sowie einen Punkt dichter Annäherung bilden und sich so ein Gesamtbild ergibt, in dem sich beide Verläufe wiederfinden lassen. Dies deutet auf Zustände unterschiedlicher Parität hin, die sich im Photoemissionsexperiment unter Verwendung von polarisiertem Licht unterscheiden lassen. Wie eingangs erwähnt, ist allerdings zu beachten, dass nur für azimutale Messungen (wie Nr. 26) die in Kapitel 2.4.2 beschriebene einfache Auswahlregel-Bedingung erfüllt ist. Dabei verschwindet ein Zustand in den PE-Spektren bei Änderung der Polarisationsorientierung zur Messrichtung, während der jeweils andere in der Messung erscheint.

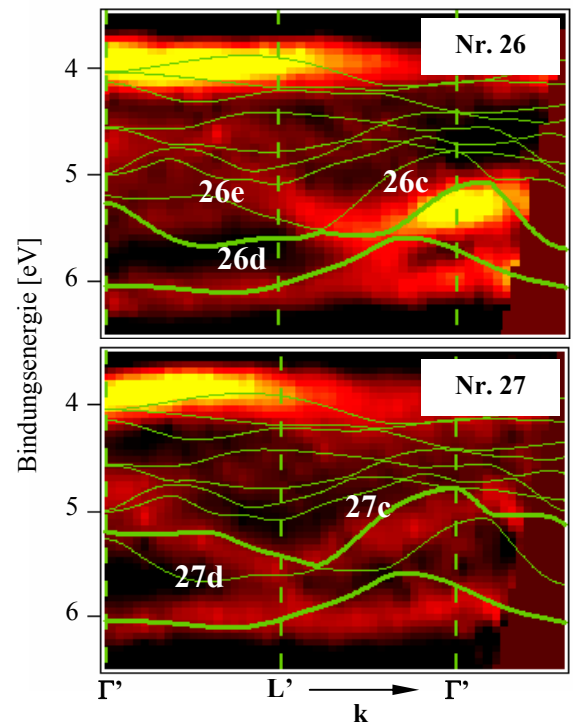


Abb. 5.12: Bereich des mittleren Valenzbandbereichs der Γ' -L'-Messungen an der CuInS₂(001)-Probe. Oben, azimutale Messung. Unten, polare Messung.

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass der berechnete Zustand, der in Messung Nr. 26 deutlich sichtbar ist (26c), offenbar nach dem Punkt der dichtesten Annäherung bei L' verschwindet (26d). Der danach in der Messung sichtbare Verlauf passt eher zu dem berechneten Zustandsverlauf, mit dem die Annäherung erfolgte (26e). In Messung Nr. 27 zeigen sich dagegen die in Messung Nr. 26 nicht sichtbaren Äste der berechneten Verläufe. Da durch Auswahlregeleffekte Zustände unterschiedlicher Parität differenziert werden können, lässt sich an dieser Stelle offenbar ein *Cross-Over*-Effekt beobachten. Dabei tauschen Zustände an einem Kreuzungspunkt oder Punkt dichtester Annäherung ihren elektronischen Charakter aus, sofern sie an diesem k-Punkt über eine identische Symmetrie verfügen [Eyer2007]. So kann zum Beispiel wie in diesem Fall ein d-Zustand seinen d-Charakter an einen p-Zustand übergeben und gleichzeitig dessen p-Charakter übernehmen, was dazu führt, dass bei auswahlregelsensitiver Photoemission nur Teile unterschiedlicher, berechneter Zustände beobachtbar sind. Diese Äste können dann in der ARUPS-Untersuchung durch die Verknüpfung am Kreuzungspunkt Bandstrukturverläufe zeigen, die nicht mit der Dispersion eines einzelnen berechneten Zustandes übereinstimmen.

5.2.4 Zusammenfassung

Die an der CuInS₂(001)-Probe aufgenommenen Bandstrukturen zeigten ebenfalls bei 2,5 eV und 6 eV nicht-dispergierende Zustände, die gemäß **Kapitel 5.1** auf die polykristallinen Kupfersulfid-Kristallite zurückzuführen sind, die auch an der CuInS₂(001)-Probe nachgewiesen werden konnten.

Ein Vergleich der Bandstrukturberechnungen von Eyert und Zunger über die Messungen in Richtung Γ -T zeigte Diskrepanzen in der generellen energetischen Lage der elektronischen Zustände. Dabei wurde die Bandlücke zwischen den In-S-Zuständen und den Cu 3d-S 3p-Zuständen von beiden Berechnungen annähernd gleich und mit den Messungen deckend bestimmt. Die von Eyert berechneten Energieeigenwerte weichen dabei weit weniger von den Messungen ab. Ein genereller Energie-Offset, der den In-S- und den Cu 3d-S 3p-Bereich der Berechnungen mit denen der Messungen zur Deckung bringt, fällt für die Berechnungen Eyerts mit 0,5 eV deutlich geringer aus als für die von Zunger errechneten (1,0 eV). Die Bandlücke zwischen Cu 3d-S 3p-Bereich und Cu 3d-S 3p-Bereich wird von Eyert um 0,3 eV überschätzt. Insgesamt erscheinen die flach ausgebildeteren Dispersionen Eyerts mit den Messungen stimmiger als die stärker ausgeprägten Zustandsverläufe Zungers.

Weiterhin zeigen sich bei Messungen in Richtung Γ -T stark dispergierende Zustände, die nicht von den Rechnungen erfasst werden, und deren Ursprung aus den bisherigen Daten nicht eindeutig ableitbar ist. Ein Zusammenhang mit ausgedehnten Domänen regelmäßiger Fehlorientierung, wie sie bei Zwillingsbildungen auftritt, wäre denkbar.

Die Überprüfung der Berechnungen Eyerts mittels k_{\parallel} -Messungen zeigten, dass trotz eines energetischen Versatzes zwischen Berechnung und Messung die Berechnungen das Dispersionsverhalten sehr gut modellieren. Terrassenstufen zeigten einen negativen Einfluss auf die ARUPS-Untersuchungen. Auswahlregeleffekte konnten teilweise beobachtet und anhand der berechneten Bandstrukturen nachvollzogen werden.

5.3 CuInS₂ (112)

Es wurden für zwei unterschiedliche Probenorientierungen, zwischen denen die Probe um 30° gedreht wurde, k_{\perp} - und k_{\parallel} -Messungen durchgeführt. Die Messungen wurden bereits in **Kapitel 5.1** im Zusammenhang mit den Messungen an der Spaltfläche teilweise vorgestellt und besprochen. Der Vollständigkeit halber und für einen Überblick sind in **Tabelle 5.3** und **Abbildung 5.13** analog zu **Tabelle 5.1** und **Abbildung 5.1** die an der CuInS₂(112)-Probe durchgeführten Messungen erneut zusammengestellt.

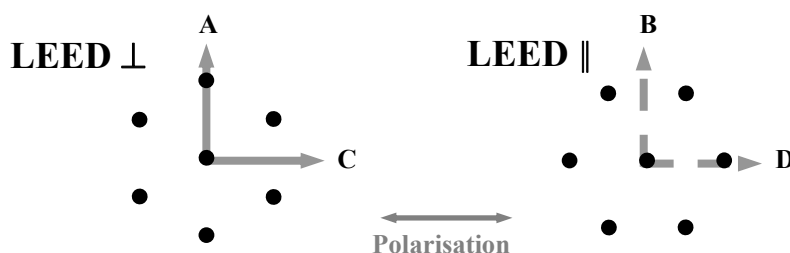


Abb. 5.13: Illustration zur Definition der Messverhältnisse bei LEED-Ausrichtungen \parallel und \perp .

Nr.	Probe	E _{hv} [eV]	k	Richtung	Winkel	LEED
1	Schicht	9,5...27,5	⊥		0°	⊥
2	Schicht	9,5...27,5	⊥		0°	⊥
3	Schicht	17	⊥	B	polar	⊥
4	Schicht	17	⊥	D	azimutal	⊥
5	Schicht	20	⊥	B	polar	⊥
6	Schicht	20	⊥	D	azimutal	⊥
7	Schicht	20	⊥	A	polar	⊥
8	Schicht	20	⊥	C	azimutal	⊥

Tab. 5.3: Übersicht der durchgeführten Messungen an der epitaktischen Schicht. Die vollständigen Datensätze befinden sich in **Anhang I**.

5.3.1 k_⊥-Messungen

Der Verlauf einer k_⊥-Messung an der CuInS₂(112)-Oberfläche folgt keiner Symmetrieachse des Chalkopyrit-Kristalls. An der CuInS₂(112)-Probe wurde für beide vermessenen Probenorientierungen eine k_⊥-Messung durchgeführt. Messung Nr. 2 wurde in **Kapitel 5.1** mit einer Messung an der Spaltfläche bei identischer LEED-Bild-Ausrichtung diskutiert. In **Abbildung 5.14** ist Messung Nr. 1 im Vergleich mit den von Eyert berechneten Bandstrukturen dargestellt. Auch hier wurde die generelle Lage der berechneten Bandstrukturen durch einen generellen Energie-Offset an die Lage des Cu 3d-S 3p-Bereichs angepasst.

Hinsichtlich des grundsätzlichen Aufbaus der Bilder lässt sich wie in **Abbildung 5.2** eine Asymmetrie des Verlaufs des Valenzbandmaximums beobachten. Wie bereits bei den k_⊥-Messung an der Spaltfläche und der CuInS₂(112)-Probe gesehen, zeigt sich auch hier der störende Einfluss des In 4d-Satelliten der höheren Gitterordnung. Analog zu **Abbildung 5.2** und **Abbildung 5.6** ist in **Abbildung 5.14** der Bereich eingerahmt, der durch Endzustandseffekte und den Satelliten stark gestört ist.

Ein Vergleich mit den gemessenen Bandstrukturen zeigt, dass Lage und Ausdehnung der Cu 3d-S 3p- und In-S-Bereiche durch die Berechnungen korrekt wiedergegeben werden. Analog zu den Ergebnissen der CuInS₂(001)-Oberfläche wird dagegen der Abstand zwischen

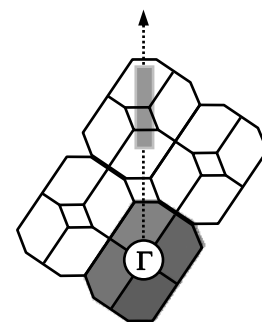
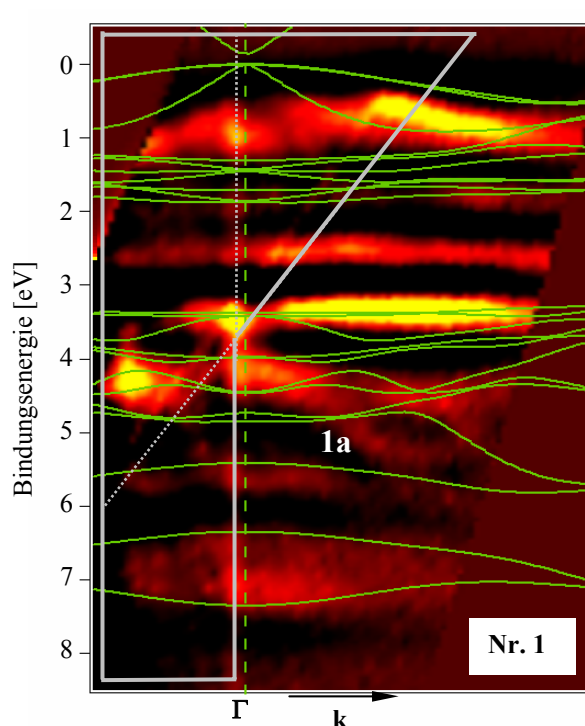


Abb. 5.14: k_⊥-Messungen an der CuInS₂(112)-Probe im Vergleich mit den korrespondierenden Berechnungen Eyerts. Der Bereich, der durch den durchlaufenden In 4d-Satelliten und wesentlich durch Endzustandseffekte gestört ist, ist umrandet. Die Lage der Messung zur ersten Brillouin-Zone wird in der Skizze durch den grauen Bereich markiert.

Cu 3d-S 3p- und Cu 3d-S 3p-Bereich von den Berechnungen um etwa 0,3 eV überschätzt. Bei einem entsprechenden Versatz zeigt jedoch der Verlauf des gemessenen Valenzbandmaximums in dem nicht eingerahmten, ungestörten Bereich eine gute Übereinstimmung mit den Berechnungen. Im Bereich der Cu 3d-S 3p-Zustände lässt sich jedoch ein Dispersionsverlauf (1a) erkennen, der signifikant von den berechneten Verläufen abweicht.

Abbildung 5.15 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des betreffenden Bereichs. Man erkennt den markanten Verlauf (1a) eines gemessenen Zustandes, der bei etwa 4 eV am Γ -Punkt beginnend sich fast sinusförmig bis zu etwa 5,5 eV erstreckt. Die sonstigen, erkennbaren Zustandsverläufe zeigen sich sehr gut durch die Berechnungen modelliert.

Eine etwa in der Hälfte des Ausschnitts bei 5 eV scharf zu höheren Bindungsenergien abknickende Dispersion (1b) in den Rechnungen weist einen ähnlichen Verlauf auf. Doch auch in den Messungen deutet sich in dem Bereich des Abknickens ein der berechneten Dispersion (1c) folgender Zustand an. Daher und aufgrund der ansonsten guten Übereinstimmung, insbesondere des Valenzbandmaximums, scheidet die Deutung einer grundsätzlichen Verschiebung der Messung, z.B. durch eine Korrektur des abgeschätzten chemischen Potentials, aus. Eine Überlagerung von zwei entsprechend zueinander verschobenen Bandstrukturen kann nicht überprüft werden, da der Bereich des berechneten Valenzbandmaximums leider in den stark gestörten Bereich der Messung fällt. Aufgrund des begrenzten Energiebereichs des verwendeten Gitters konnte die Dispersion in der Umgebung eines Γ -Punkt bzw. über zwei aufeinanderfolgende Γ -Punkte nicht ungestört aufgenommen werden. Weiterführende Untersuchungen über einen breiteren Energiebereich mit Hilfe beider am Messplatz zur Verfügung stehenden Gitter könnten helfen, das Phänomen zu verifizieren und einzugrenzen.

Analog zu den Überlegungen bezüglich der an der CuInS₂(001)-Oberfläche gemachten Betrachtungen könnte auch für die CuInS₂(112)-Oberfläche ein aufgrund der (112)-Zwillingsgesetze von Chalkopyrit lagenweise auftretender Stapelfehler zu einem ausgedehnt fehlorientierten Kristallgitter führen. Inwiefern allerdings eine damit verbundene, lokale Änderung des Kristallgitterpotentials einen entsprechenden Einfluss auf Bandstrukturen hat, kann nur eine Behandlung durch weitere Modellrechnungen klären. Von experimenteller Seite ist, wie auch für die CuInS₂(001)-Probe, eine Klärung des Ursprungs des stark dispergierenden Zustands, der von den Berechnungen Eyerts abweicht, nicht ohne weiterführende Untersuchungen möglich.

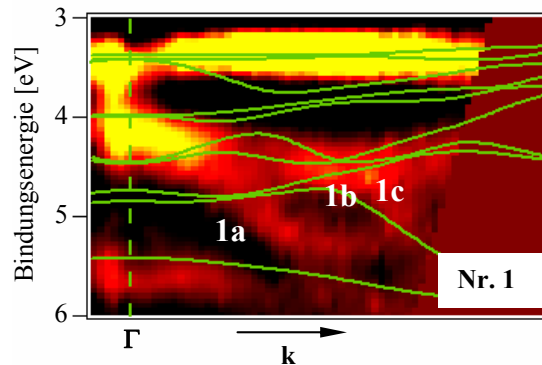


Abb. 5.15: Kontrastverstärkter Ausschnitt des Cu 3d-S 3p-Bereichs aus k_{\perp} -Messung an der CuInS₂(112)-Probe (**Abb. 5.14**) im Vergleich mit den der Richtung entsprechenden Bandstrukturberechnungen von Eyert.

5.3.2 k_{\parallel} -Messungen

Das LEED-Bild der CuInS₂(112)-Schicht (**Kapitel 4.2.2**) besitzt wie das der präparierten CuInS₂-Spaltfläche (**Kapitel 4.3**) eine sechszählige Symmetrie. Aus dem LEED-Bild kann daher die gemessene Richtung hinsichtlich einer Chalkopyrit-Brillouin-Zone nicht eindeutig abgeleitet werden.

Es wurden an der CuInS₂(112)-Schicht für zwei Orientierungen bei identischer Anregungsenergie von 20 eV k_{\parallel} -Messungen durchgeführt (**Tabelle 5.1** bzw. **Tabelle 5.3**).

Dabei ist die Probe um 30° gedreht worden, so dass jeweils eine polare und eine azimutale Messung in Richtung eines LEED-Reflexes und zwischen zwei LEED-Reflexen hindurch erfolgte. Dementsprechend verlaufen hinsichtlich des sechszähligen LEED-Bildes Messungen A und D bzw. Messungen B und C in identische Richtungen. Die Drehung der Probe hat aufgrund der Messgeometrie eine entsprechende Änderung der Polarisationsorientierung, d. h. der Schwingungsebene des elektrischen Feldes, zur Folge.

Über den Zusammenhang der präparierten und vermessenen Oberflächen (001) und (112) mit den zugehörigen LEED-Bildern lassen sich k_{\parallel} -Messungen an unterschiedlichen Oberflächen miteinander verknüpfen (**Kapitel 3.3.3**). Dabei wird ersichtlich, dass eine k_{\parallel} -Messung in Richtung Γ' -N' an der (001)-Oberfläche und eine k_{\parallel} -Messung an der (112)-Oberfläche, bis auf eine Verzerrung aufgrund der Abbildung auf die jeweiligen Oberflächen, ab einem gewissen Punkt eine Überschneidung identische Bandstrukturen zeigen sollten. Leider war es für die gewählte Anregungsenergie von 20 eV apparativ bedingt nicht möglich, den Messbereich der betreffenden Messungen Nr. 6 und Nr. 19 ausreichend auszudehnen, um einen hinreichend großen Überlapp der Bandstrukturen zu erreichen.

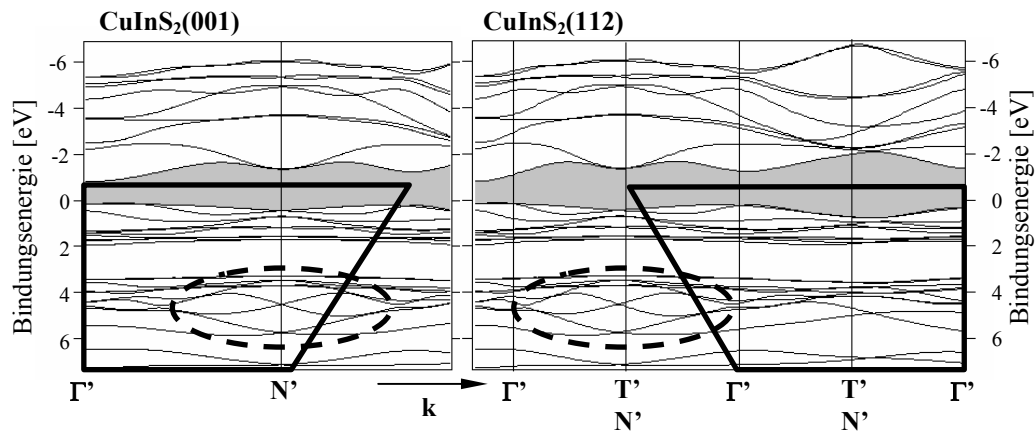


Abb. 5.16: Zusammenhang von k_{\parallel} -Messungen an der CuInS₂(001)- und CuInS₂(112)-Oberfläche und der daraus resultierende Bandstrukturverlauf nach Eyert, der bis auf eine Verzerrung aufgrund der Abbildung auf die jeweilige Oberfläche identisch ist. Eingehrahmt ist der Bereich der vergleichbaren Messungen (siehe auch **Abb. 3.22**).

Abbildung 5.16 zeigt die Bandstrukturberechnungen Eyerts, die den betreffenden Messrichtungen entsprechen. Zusätzlich eingezeichnet sind die von den k_{\parallel} -Messungen abgedeckten Bereiche. Man erkennt, dass die Messbereiche sich allein im Valenzbandmaximum überschneiden. Eine eindeutige Zuordnung ergibt sich jedoch erst bei einer Überschneidung, die die charakteristische ovale Struktur am Punkt N' (001) bzw. T'/N' (112) umfasst. Daher war eine Zuordnung der Rechnungen über das sechszählige LEED-Bild mit den k_{\parallel} -Messungen an der CuInS₂(112) über diesen Zusammenhang nicht möglich.

Abbildung 5.17 zeigt die Messungen Nr. 5 - 8 im Vergleich. In allen Messungen lassen sich bei 2,5 eV und 6 eV die nicht-dispergierenden Zustände (5a/5b, 6a/6b, 7a/7b, 8a/8b) der Kupfersulfid-Kristallite an der Probenoberfläche erkennen (**Kapitel 5.1**). Ein Vergleich der Symmetrie bezüglich des Γ -Punktes ist allein für die azimutalen Messungen Nr. 6 (D) und Nr. 8 (C) möglich, da für die polaren Messungen der Winkelbereich apparativ bedingt zu eingeschränkt ist. Betrachtet man das Valenzbandmaximum, so lassen sich sowohl für Messung Nr. 6 als auch Nr. 8 zu beiden Seiten des Γ -Punktes identische Dispersionen erkennen, wobei für Messung Nr. 8 eine leichte Asymmetrie in der Intensitätsverteilung zu bemerken ist. Weiterhin fällt auf, dass die Messungen Nr. 5 und Nr. 8 ähnliche Bandstrukturen zeigen, wie sie sich vor allem in der flachen Dispersion des untersten In-S-Bereichs (5c, 8c) und in einer bogenförmigen Dispersion im Cu 3d-S 3p-Bereich bei etwa

5 eV (5d, 8d) erkennen lassen. Ähnliches lässt sich für die Messungen Nr. 7 und Nr. 6 festhalten, bei denen eine markante Einschnürung im In-S-Bereich (7c, 6c) und eine knotenartige Struktur im Cu 3d-S 3p-Bereich bei 5 eV (7d, 6d) zu sehen ist. Dabei zeigen sich zwischen azimuthaler und polarer Messung Unterschiede in der Intensitätsverteilung, die sich auf die Wechselwirkung von Polarisationsorientierung und Auswahlregeln zurückführen lassen. Während die Auswahlregelbedingung für die azimuthalen Messungen Nr. 6 und Nr. 8 aufgrund der Messgeometrie streng eingehalten werden, ist dies für die polaren Messungen

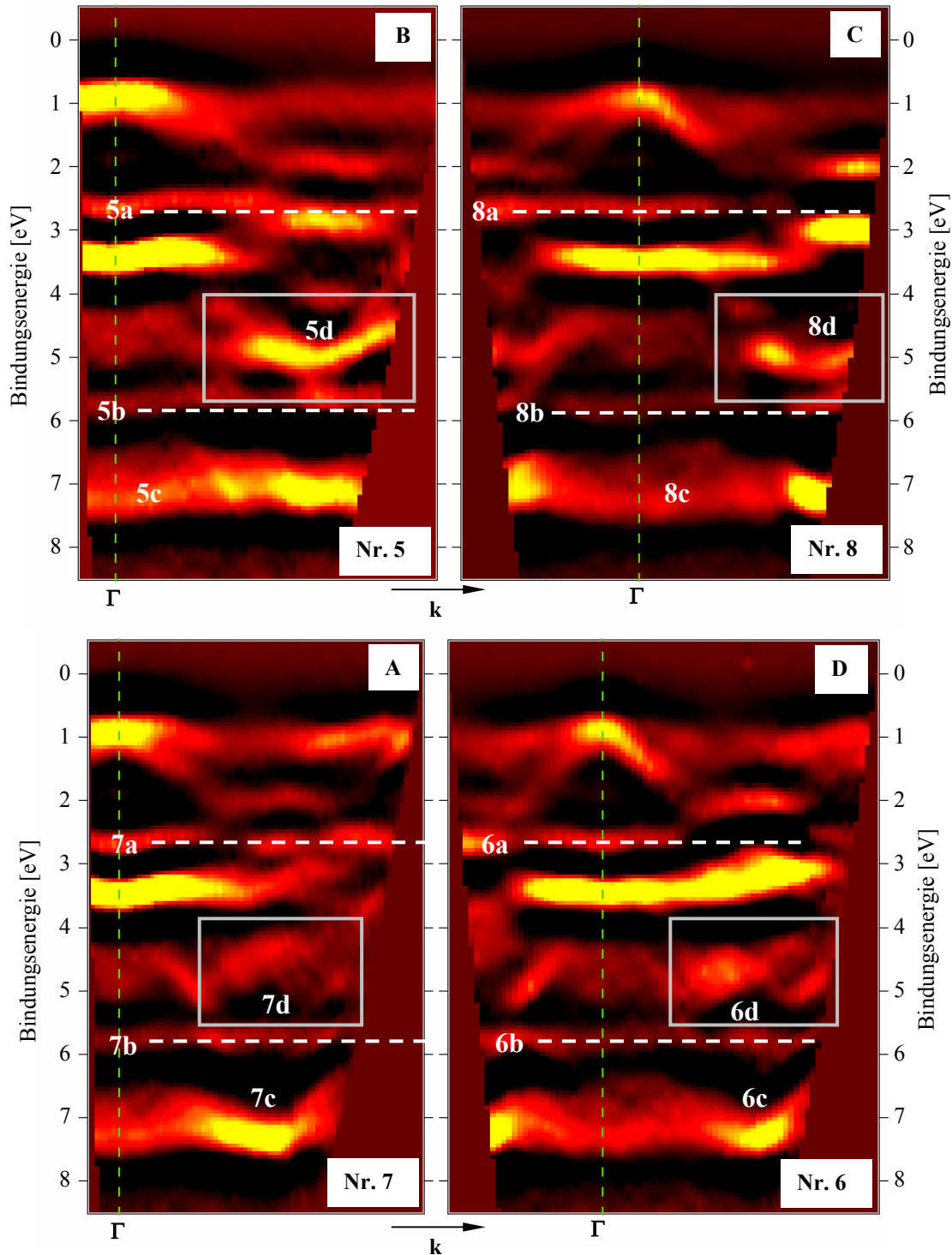


Abb. 5.17: k_{\parallel} -Messungen an der CuInS₂(112)-Probe im Vergleich. Die bezüglich des sechszähligen LEED-Bildes identischen Messungen B und C (oben) bzw. A und D (unten) mit unterschiedlichen Polarisationsorientierungen des anregenden Synchrotronlichtes. Eingrahmt sind Bereiche markanter Dispersionen, die sich in B und C bzw. A und D wiederfinden lassen.

Nr. 5 und Nr. 7 nicht der Fall. Die einfachen Auswahlregelbedingungen ändern sich (**Kapitel 2.4.2**) für letztere während der k_{\parallel} -Messung, was die Intensitäten mit den Auswahlregeln stärker fluktuieren lässt und zu diffuseren Bildern führt.

Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die Dispersion des Valenzbandmaximums, soweit es der Überlapp im k -Raum von polaren Messungen und azimutalen Messungen gestattet, so erkennt man, dass ein Zustand, der bei einer Polarisationsrichtung nur schwach zu erkennen ist, intensitätsstärker wird, wenn die Polarisationsrichtung mit der Probe gedreht wird.

Insgesamt zeigen die ARUPS-Messungen nicht die zur Projektion des Γ -Punktes asymmetrischen Bandstrukturen, wie sie gemäß der Überlegungen in **Kapitel 3.3.3** und den Berechnungen Eyerts (**Kapitel 3.4**) zu erwarten sind.

Dies lässt sich durch Chalkopyrit-Domänen erklären, die auf einem (111)-Substrat aufwachsen, wobei sie einer substratinduzierten Fehlorientierung unterliegen.

Wie bereits von Hunger [Hung1999] im Zusammenhang mit der erstmalig erfolgreichen Abscheidung von epitaktischem CuInS₂ ausgeführt wurde, weist die (111)-Substratoberfläche einer Diamant- oder Zinkblende-Struktur keine Eigenschaften auf, die dem aufwachsenden Chalkopyrit eine Vorzugsorientierung geben. **Abbildung 5.18** illustriert dies anhand einer stilisierten (111)-Oberfläche, die aus gleichseitigen Dreiecksmaschen zusammengesetzt ist. Für darauf abgeschiedenes Chalkopyrit, dargestellt durch die tetragonale Einheitszelle mit einer entsprechenden (112)-Schnittfläche, sind nun zunächst drei unterschiedliche Orientierung (1, 3 und 5) des initialen Wachstums denkbar. Da keiner der Orientierungen ein Vorzug gegeben wird, werden sich Nukleationskerne aller dargestellten Orientierungen statistisch verteilt bilden [Krej1997]. Zusätzlich erlauben die Zwillingsgesetze (**Kapitel 2.1.3**) des Chalkopyrits eine Verzwillingung des weiteren Wachstums durch sowohl eine Spiegelung an der (112)-Ebene als auch eine Drehung um die (112)-Achse. Dies entspricht den Orientierungen 2, 4 und 6. Die weiteren Zwillingsgesetze können aufgrund der durch das Substrat erzwungenen (112)-Orientierungen als verboten angenommen werden. Man kann also davon ausgehen, dass eine abgeschiedene Schicht aus Domänen besteht, die statistisch verteilt um 120° zueinander gedrehte Orientierungen aufweisen und die zusätzlich 180° Verzwillingungen aufweisen.

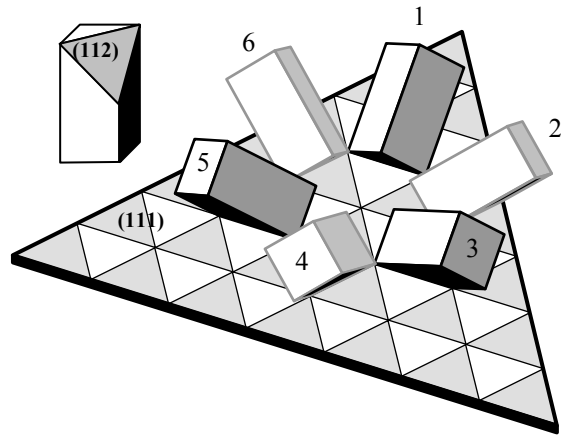


Abb. 5.18: (111)-Substratoberfläche und darauf mit einem (112)-Schnitt in den sechs möglichen Orientierungen angeordnete Chalkopyrit Einheitszellen.

Es ist anzunehmen, dass eine Variation in der Einheitszellenorientierung eine entsprechende Orientierungsvielfalt hinsichtlich der Brillouin-Zone zur Folge hat. Bei einer ARUPS-Messung wird dementsprechend das integrierte Bild der Bandstrukturen aller auftretenden Orientierungen aufgenommen. Der stark zwillingsbildende Charakter von Chalkopyrit hat wiederum zur Folge, dass die mit ARUPS aufgenommenen elektronischen Strukturen an einer (112)-Chalkopyrit-Oberfläche durch die Überlagerung von hin- und gegenläufiger Richtung wiederum symmetrisch zur Oberflächennormalen sind, wie man an **Abb. 5.18** und **5.20** klar erkennen kann.

Durch dieses Phänomen lässt sich auch die 2x2-Überstruktur des sechszähligen LEED-Bildes der untersuchten CuInS₂(112)-Probe erklären.

Treten in dem von einer LEED-Untersuchung erfassten Bereich statistisch verteilt, also zu gleichen Anteilen, Domänen der unterschiedlichen Orientierung auf, so überlagern sich die Beugungsreflexe der einzelnen Domänen zu gleichen Teilen. **Abbildung 5.19** zeigt, dass sich bereits nach zweimaliger Rotation und Überlagerung der gedrehten Gitter eine sechszählige Symmetrie zeigt. Betrachtet man die dargestellten drei Lagen, so fällt auf, dass an bestimmten Positionen bei jeder Drehung ein Gitterpunkt bzw. Reflex existiert. An Positionen mittig zwischen diesen stets vorhandenen Gitterpunkten bzw. Reflexen findet sich nur in jeweils einer der drei Orientierungen ein Reflex. Dies zeigt sich bei einer LEED-Untersuchung in einer unterschiedlichen Intensität der Reflexe. Hinzu kommt noch die für Chalkopyrit bekannte typische Dominanz der sechszähligen Reflexe gemäß einer Zinkblendeordnung. Demzufolge ergibt sich bei einer Chalkopyrit-Schicht mit einer statistischen, substratinduzierten Fehlorientierung ein LEED-Bild sechszähliger Symmetrie mit einer 4x4-Überstruktur, deren intensitätsstärkste Reflexe jedoch denen einer kubischen Sphalerit-Struktur mit einer 2x2-Überstruktur entsprechen.

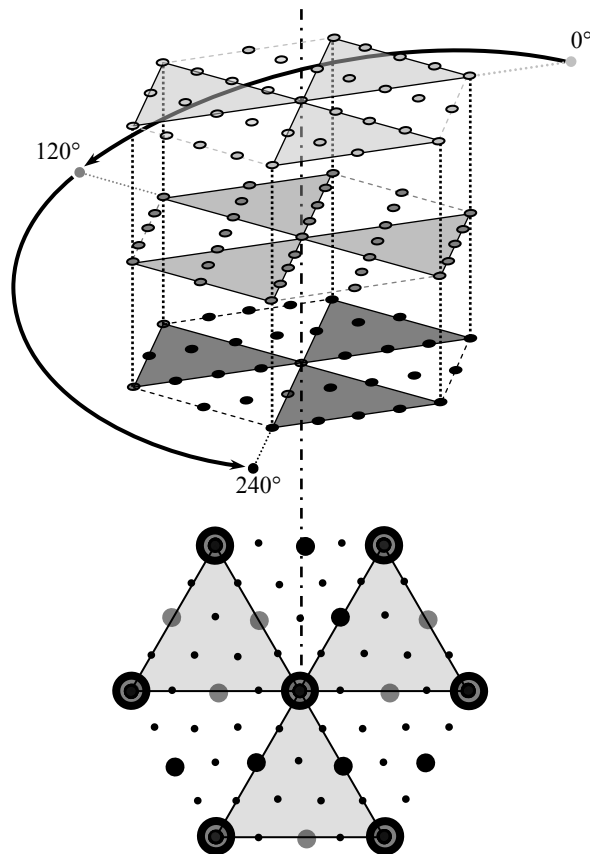


Abb. 5.19: Das reziproke Gitter zweizähliger Symmetrie des Chalkopyrits ergibt nach zweimaliger Rotation um 60° und Überlagerung eine Struktur sechszähliger Symmetrie mit einer 2x2-Überstruktur.

Diese Darstellung ist konsistent mit beiden in **Kapitel 3.3.3** postulierten Erklärungsmodellen des sechszähligen LEED-Bildes von Chalkopyrit. Im Wachstumsphasen-Modell (**Kapitel 3.3.2**) lässt sich die schwache Überstruktur durch eine dünne Sphaleritoberfläche erklären, die möglicherweise aufgrund der geringen Wachstumsgeschwindigkeit nur eine Monolage dick ist. An diese schließt unmittelbar das vollständig in Chalkopyrit-Phase rekristallisierte Volumen an.

Im Bild des Strukturfaktor-Modells entstammen die 2x2-Überstrukturreflexe unterschiedlichen Domänen und tragen so kumulativ zur Intensität bei, wohingegen die restlichen Zwischenreflexe der 4x4-Überstruktur jeweils nur aus einer Domäne stammen und dementsprechend nicht intensitätsstärker sind als bei einem nicht-fehlorientierten Kristall.

Die an der CuInS₂(112)-Probe durchgeführten k_{\parallel} -Messungen sind also aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen Überlagerungen von k_{\parallel} -Messungen entlang mehrerer Richtungen im reziproken Raum des Chalkopyrits. Zusätzlich haben aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der CuInS₂(112)-Domänen Auswahlregeln Einfluss auf die Intensitäten der Spektren und damit auf die zu beobachteten Bandstrukturverläufe.

Abbildung 5.20 zeigt die möglichen Orientierungen der Chalkopyrit-Brillouin-Zone mit dem korrespondierenden, sechszähligen LEED-Bild sowie die Lage der Messungen A-D. Zusätzlich sind an einer Chalkopyrit-Brillouin-Zone die Ausrichtungen der von Eyert berechneten Verläufe angegeben. Daraus ergeben sich für die möglichen Orientierungen der Brillouin-Zone für die Messungen A-D die in **Tabelle 5.4** zusammengestellte Zuordnung der berechneten Bandstrukturen (**Kapitel 3.4**), die sich in den Messungen überlagern.

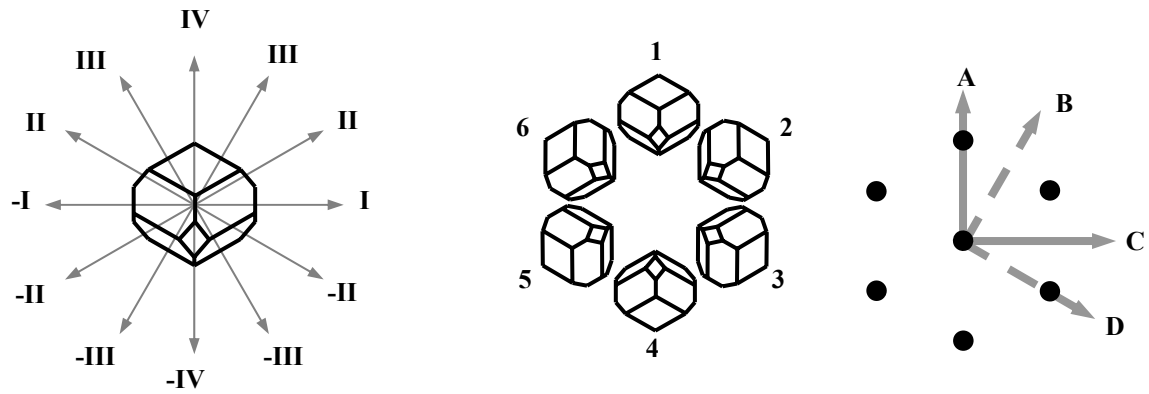


Abb. 5.20: Darstellung der Lage der berechneten Bandstrukturrichtungen Eyerts (links), der Orientierungen der Brillouin-Zone (Mitte) bei einer Ausrichtung des LEED-Bildes (rechts) und Lage der durchgeführten k_{\parallel} -Messungen.

Aus **Tabelle 5.4** wird ersichtlich, dass im Fall von A und D bei gleichen Anteilen der Brillouin-Zonen-Orientierungen die gemessenen Bandstrukturen von den Bandstrukturverläufen -II bzw. II dominiert werden. Die Messungen B und C werden dagegen zu gleichen Teilen von den Bandstrukturverläufen I, III und -III bestimmt.

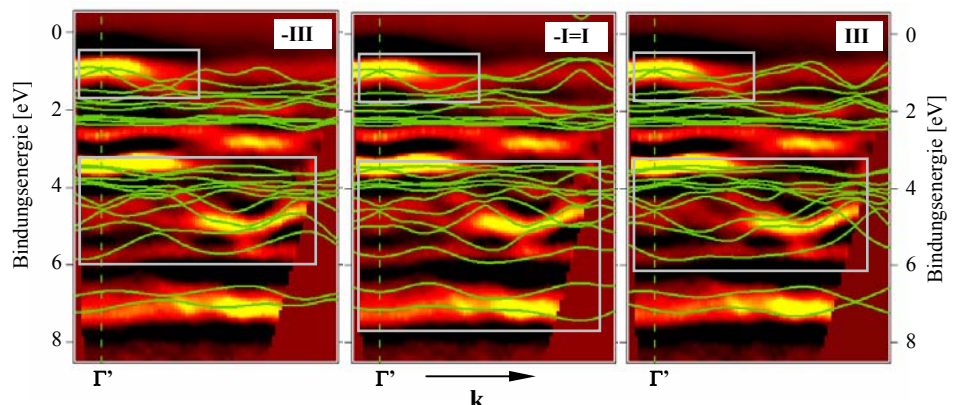
Bei einem Vergleich der jeweiligen Rechnungen mit den Messungen zeigt sich, dass tatsächlich keine Zuordnung der Rechnungen zu einer einzelnen Orientierung die aufgenommenen Bandstrukturverläufe zufriedenstellend modelliert. Dies soll exemplarisch an Messung Nr. 5 (B) und Nr. 6 (D) einer Probenorientierung gezeigt werden.

In **Abbildung 5.21** sind exemplarisch Messung Nr. 5 (B) und die ihr nach **Tabelle 5.4** zugewiesenen möglichen berechneten Bandstrukturverläufe gegenübergestellt. Dabei wurde zum Zwecke einer besseren Vergleichbarkeit nicht nur die Rechnung durch einen Energie-

Tab. 5.4: Zuordnung der berechneten Bandstrukturen Eyerts gemäß der möglichen Orientierungen der Brillouin-Zone für die durchgeführten Messungen.

	A	D	B	C
1	IV	-II	III	I
2	II	II	III	III
3	-II	IV	I	III
4	-IV	II	-III	-I = I
5	-II	-II	-III	-III
6	II	-IV	-I = I	-III
$\Sigma[1-6]$	2 II 2 -II IV -IV		2 I = -I 2 III 2 -III	

Abb. 5.21: Messung Nr. 5 (B) im Vergleich mit den gemäß **Tabelle 5.4** drei möglichen Zuordnungen der berechneten Bandstrukturverläufe nach Eyert. Eingerahmt sind Bereiche der Übereinstimmung.



Offset der Lage des Cu 3d-S 3p-Bereichs angepasst, sondern auch der Cu 3d-S 3p-Bereich durch einen zusätzlichen Offset an das Valenzbandmaximum angepasst.

Da es sich dabei um polare Messungen handelt, liegt der Γ -Punkt senkrechter Emission am Bildrand. Aus dem Vergleich wird ersichtlich, dass die berechneten Bandstrukturen, die

markanten Dispersionen des Valenzbandmaximums, soweit sie in der Nähe des Γ -Punktes verfolgbar sind, sowie den Cu 3d-S 3p-Bereich der gemessenen Bandstrukturen in etwa demselben Maße sehr gut modellieren. Im Γ -punktfernen Bereich des Valenzbandmaximums lassen sich kaum markante Bandstrukturverläufe in den Messungen verfolgen. Die berechneten In-S-Bandstrukturen zeigen insgesamt nur flache Dispersionsverläufe. Dies trifft zwar auch generell auf die kaum dispergierenden gemessenen Bandstrukturen der In-S-Zustände zu, aber die Intensitätsverteilung lässt sich am besten mit den berechneten Richtungen -I bzw. I in Verbindung bringen.

Nimmt man darauf aufbauend Richtung -I bzw. I als zutreffend zugeordnete, berechnete Bandstruktur an, so ergibt sich aus **Tabelle 5.4**, dass für Messung Nr. 6 (D) die berechneten Bandstrukturen entweder der Richtung IV oder -IV eine ähnlich gute Übereinstimmung liefern sollten. **Abbildung 5.22** zeigt die Messung Nr. 6 (D) im Vergleich mit den berechneten Bandstrukturen der Richtungen, die nach **Tabelle 5.4** dieser Messung zugeordnet werden können. Auch hier wurden die Berechnungen der Übersicht halber durch die erwähnten Offsets der Lage der Messungen angepasst.

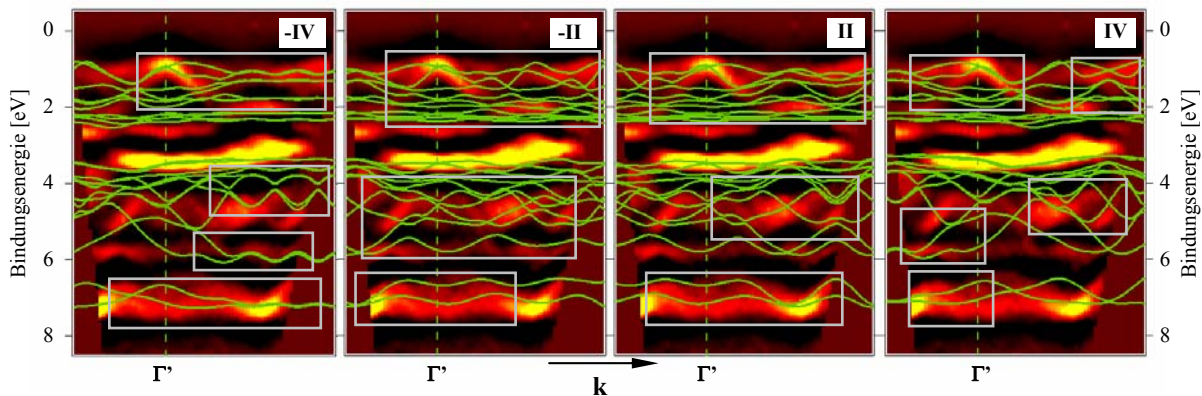


Abb. 5.22: Messung Nr. 6 (D) im Vergleich mit den gemäß **Tabelle 5.4** vier möglichen Zuordnungen der berechneten Bandstrukturverläufe nach Eyert. Eingerahmt sind Bereiche der Übereinstimmung.

Es zeigt sich, dass sich weder Richtung -IV noch Richtung IV durch eine ähnlich gute Übereinstimmung auszeichnen, wie es eine alleinige Beschreibung der Bandstrukturen von Messung Nr. 5 (B) durch die Bandstrukturen entlang Richtung -I = I erwarten lässt. Obwohl sich an markanten Dispersionsverläufen der Messungen im Cu 3d-S 3p-Bereich die Rechnungen -IV und IV Ähnlichkeiten und auch Übereinstimmungen aufweisen, sind diese Übereinstimmungen weit lokaler und punktueller zu finden, wohingegen sich jedoch in weiten Bereichen Unterschiede zeigen. Dagegen zeigen die Bandstrukturberechnungen der Richtungen II und -II weit bessere, großflächigere Übereinstimmungen mit den Messungen. Eine Kombination aus den berechneten Bandstrukturen der Richtungen II und -II modelliert weitgehend alle charakteristischen Bandverläufe, die in den Messungen zu erkennen sind. Dies korrespondiert zu dem aus **Tabelle 5.4** ersichtlichen Umstand, dass die Messrichtungen A und D durch die berechneten Bandstrukturen der Richtung -II und II dominiert sein sollten, wenn man bei einer substrat-induzierten Fehlorientierung der Chalkopyrit-Domänen von einer statistischen Verteilung ausgeht.

Analoge Beobachtungen lassen sich bei einem Vergleich von berechneten mit gemessenen Bandstrukturen für alle in **Tabelle 5.4** aufgeführten Zuweisungen machen. Dies legt die Interpretation nahe, dass sich die Bandstrukturen, wie vermutet, aus Überlagerungen von Bandstrukturen unterschiedlicher Richtungen zusammensetzen.

Die Verwendung von linear polarisiertem Licht führt dazu, dass für jede der um 60° zueinander gedrehten Brillouin-Zonen der CuInS₂(112)-Schicht die Auswahlregeln auf unterschiedliche Weise zum Tragen kommen. Dadurch werden in der Summe der

Bandstrukturen unterschiedlicher Richtungen vor allem diejenigen Dispersionsverläufe betont, die bei einer gegebenen Messorientierung am wenigsten von den Auswahlregeln betroffen sind, bzw. diejenigen Bandstrukturbereiche, bei denen unterschiedliche Richtungen ähnliche Verläufe zeigen.

Bei den Messungen Nr. 5 (B) und Nr. 6 (D) handelt es sich um Messrichtungen, die bei einer konstanten Probenorientierung als polare bzw. azimutale Messung aufgenommen wurden. Während die Messbedingungen hinsichtlich der Auswahlregeln bei der azimutalen Messung Nr. 6 (D) weitgehend konstant blieben, änderten sich diese bei der polaren Messung Nr. 5 (B) im Verlauf der winkelaufgelösten Messung. Durch die daraus resultierenden, sich stets etwas mit dem Winkel verändernden gemessenen Bandstrukturverläufe ergeben sich bei polaren Messungen breitere Bandstrukturen. Diese entsprechen eher einer Resultierenden der berechneten Bandstrukturen und lassen so großflächigere Übereinstimmungen bei einem Vergleich mit den berechneten Bandstrukturen erkennen als das bei azimutalen Messungen der Fall ist.

Bei einer frei einstellbaren Polarisationsrichtung wäre durch eine Serie azimutaler Messungen vom Typ C bzw. D eine kontinuierliche Änderung der Auswahlregelbedingung möglich, die stabil über eine solche Messung wirkt. Dadurch könnten auch andere markante, in den bisherigen azimutalen Messungen nur schwach oder gar nicht sichtbare Bandstrukturverläufe erfasst werden.

5.3.3 Zusammenfassung

Im Vergleich der k_{\perp} -Messungen mit den berechneten Bandstrukturen Eyerts zeigte sich ein Zustand, dessen markanter Verlauf nicht durch die Rechnungen wiedergegeben wurde. Eine Deutung bleibt auf Basis dieser einzelnen Messung aufgrund des eingeschränkten Messbereiches des verwendeten Monochromatorgitters unklar.

Da sich bei unterschiedlichen k_{\parallel} -Messungen unter Berücksichtigung der Auswirkung von Auswahlregeleffekten bei verschiedenen Messrichtungen nahezu identische und zum Γ -Punkt symmetrische Bandstrukturen ergeben, ist bei der untersuchten Probe von einer substrattolerierten Domänenbildung in der CuInS₂-Schicht auszugehen. Eine derartige Fehlorientierung erklärt das sechszählige LEED-Bild mit einer 2x2-Überstruktur sowie die symmetrischen Bandstrukturen. Aufgrund der bis zu sechs unterschiedlichen Orientierungen der Chalkopyrit-Einheitszelle auf der (111)-Substratoberfläche sind auch die zugehörigen Brillouin-Zonen in bis zu sechs unterschiedliche Richtungen ausgerichtet. Folglich werden dann im Fall einer statistischen Verteilung der Fehlorientierung bei einer k_{\parallel} -Messung die Bandstrukturen von Verläufen von bis zu sechs unterschiedlich orientierten, reziproken Räumen des Chalkopyrits gemessen.

Ein Vergleich mit den berechneten Bandstrukturen Eyerts zeigt, dass die gemessenen Bandstrukturen Ergebnis einer Überlagerung von k_{\parallel} -Messungen an CuInS₂(112)-Domänen sind, die aufgrund des (111)-Substrates um 120° zueinander gedreht und zusätzlich verzwilligt sind. Eine nachträgliche Entfaltung dieser Überlagerungen ist nicht mehr möglich. Die an diesen unterschiedlichen Domänen aufgenommenen Bandstrukturen werden in ihrer Intensität durch Auswahlregeln (**Kapitel 2.4.2**) gewichtet, die aufgrund der Verwendung des linear polarisierten Lichts zum Tragen kommen. Aufgrund der Messgeometrie waren nur zwei unterschiedliche Polarisationsorientierungen möglich, wodurch nur ein Teil der Bandstrukturen nachvollziehbar aufgenommen werden konnte.

Die Verwendung einer Lichtquelle, deren Polarisationssebene variabel ist ohne die Messgeometrie von Probenausrichtung und Messebene zu ändern, sollte eine vollständige Aufnahme der Bandstrukturen ermöglichen.

Andererseits gilt es offensichtlich bei zukünftigen Untersuchungen, die Fehlorientierungen der Chalkopyrit-Schicht, die aufgrund des (111)-Substrat gestattet werden, auszuschließen oder zumindest einzuschränken. Eine Möglichkeit stellt dabei die Verwendung von Substraten dar, die aufgrund eines Miscut eine gestufte Oberfläche aufweisen. In vorangegangenen Arbeiten wurde Step-Flow-Wachstum von CuInS_2 -Schichten auf Si(111)-Substraten mit 4° Miscut beobachtet, wodurch ein Teil der Fehlorientierungen ausgeschlossen werden konnte [Calv2002], [Hung2000], [Hung2001]. Die intrinsische Eigenschaft des Chalkopyrits zur Verzwillingung nach einem initialen Wachstum bleibt davon jedoch unberührt.

5.4 Effektive Massen

Aus der Bandstruktur kann die effektive Masse der Elektronen bzw. der Löcher bestimmt werden. Dabei bedient man sich der freien Elektronennäherung, so dass sich die Dispersion des Leitungsbandminimums bzw. Valenzbandmaximums in der Nähe des Γ -Punktes durch die parabelförmige Dispersion eines freien Elektrons, **Gleichung 5.1**, annähern lässt [Ibac1995].

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (5.1)$$

Die effektive Masse der Elektronen m_e^* ergibt sich durch eine Auswertung des Leitungsbandes, die der Löcher m_h^* aus der des Valenzbandes. Für die effektive Massen gilt dann:

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_L(k)}{\partial k_i^2} \right)_{k=0} \quad (5.2)$$

$$\frac{1}{m_h^*} = -\frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_V(k)}{\partial k_i^2} \right)_{k=0} \quad (5.3)$$

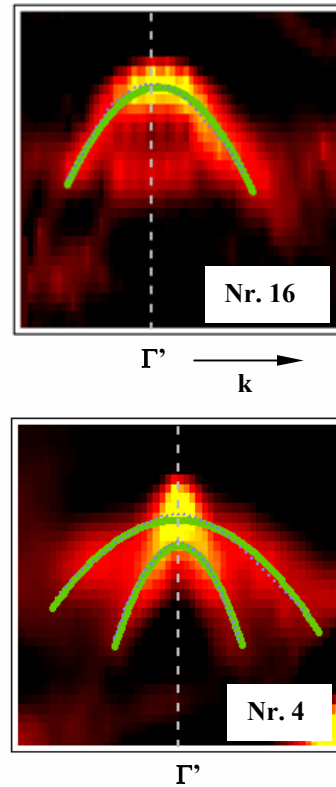


Abb. 5.23: Darstellung der Auswertung der Spektren über die parabolische Dispersion des Valenzbandmaximums in der freien Elektronennäherung für zwei Messungen.

Alle $k_{||}$ -Messungen wurden entsprechend ausgewertet, wohingegen die Annäherung einer parabolischen Funktion am Γ -Punkt für die k_{\perp} -Messungen aufgrund der starken Störungen in diesem Bereich nicht möglich war. Wie **Abbildung 5.23** zeigt, konnten unter Umständen mehr als eine Parabel gefunden werden. Dieser aufgespaltene Verlauf des Valenzbandmaximums hat seinen Ursprung in der Spin-Bahn-Wechselwirkung und erlaubt eine Unterscheidung in sogenannte leichte und schwere Löcher [Berg1992].

In **Abbildung 5.24** sind die so bestimmten effektiven Massen in Form eines Diagramms zusammengestellt. Die Darstellung ist dabei nach Proben und gemessenen Richtungen geordnet.

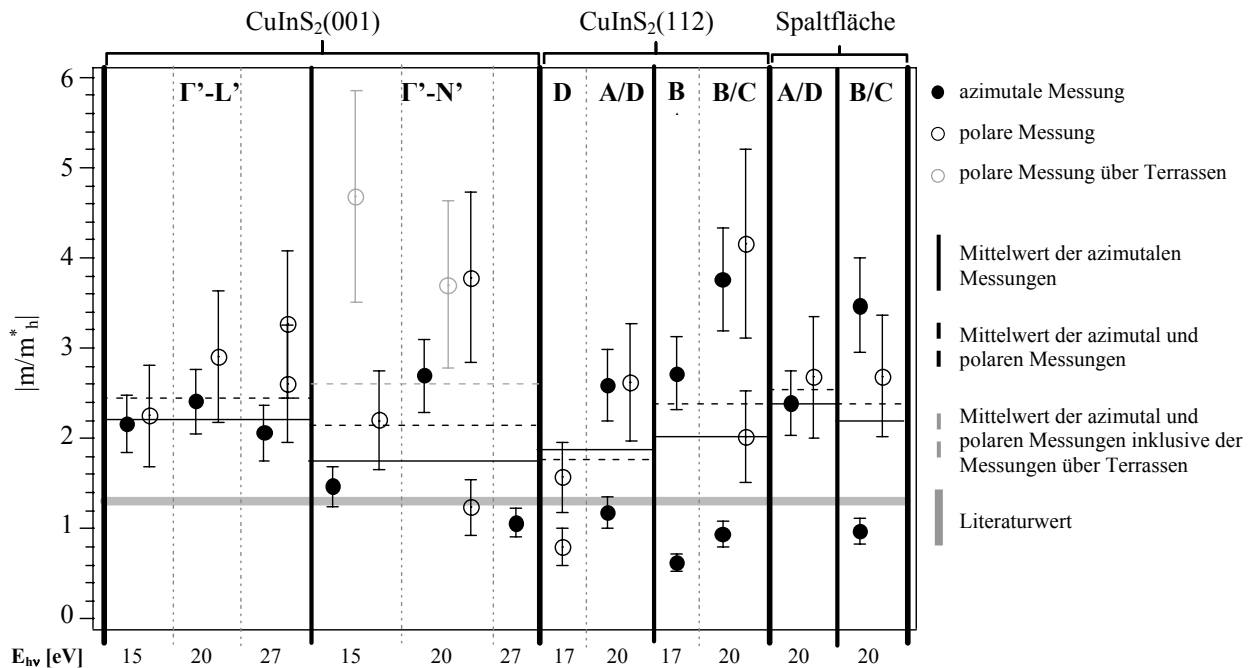


Abb. 5.24: Graphische Darstellung der ermittelten effektiven Massen aus den durchgeführten k_{\parallel} -Messungen gemäß **Gleichung 5.3**.

Der relative Fehler der parabolischen Näherung wurde mit 15 % abgeschätzt und ist im Diagramm durch Fehlerbalken wiedergegeben. Da der Γ -Punkt bei polaren Messungen extrem nahe am Rand des Messbereiches liegt und so die Anpassung einer Parabel mitunter stark erschwert wird, wurde der Fehler für polare Messungen auf 25 % abgeschätzt. k_{\parallel} -Messungen, die an der (001)-Oberfläche senkrecht zu den Stufenkanten der Oberfläche verliefen, zeigen eine starke k -Verzerrung der Bandstruktur, so dass sich diese Messungen nur bedingt zur Bestimmung eignen. Der Vollständigkeit halber sind sie jedoch ebenfalls angegeben. Zusätzlich sind in dem Diagramm für unterschiedliche Probenorientierungen Durchschnittswerte angegeben, die aus polaren und azimutalen bzw. nur aus azimutalen Messungen bestimmt wurden.

In der Literatur wird die effektive Masse der Löcher im Chalkopyrit-Kristall mit $|m/m_h| = 1,3$ angegeben (**Tabelle 2.5**).

Wie aus **Abbildung 5.24** ersichtlich, liegen die bestimmten effektiven Massen durchschnittlich höher als der Literaturwert. Die Abweichung schwankt dabei je nach Messrichtung zwischen 50 % und 100 % des Literaturwertes. Unter Berücksichtigung des abgeschätzten Fehlers liegen die Werte jedoch größenordnungsmäßig im Bereich des Literaturwertes. Eine jenseits der Fehlergrenzen signifikante Variation der effektiven Masse mit der Messrichtung ist nicht eindeutig zu beobachten, obwohl die effektiven Massen der Γ -N'-Richtung durchschnittlich bei etwas geringeren Werten liegen, wenn man die stark verzerrten Messungen über die Terrassenstufen unberücksichtigt lässt.

5.4 Zusammenfassung

Es wurden k_{\perp} - und k_{\parallel} -Messungen an den in **Kapitel 4.2.2**, **Kapitel 4.2.3** und **Kapitel 4.3** vorgestellten Proben durchgeführt.

Für die auf GaAs-Substraten präparierten epitaktischen Schichten sind in allen Messungen nicht-dispergierende Zustände bei 2,5 eV und 6 eV zu beobachten. Aus einem Vergleich der Bandstrukturmessungen an der $\text{CuInS}_2(112)$ -Schicht mit der Spaltfläche können diese Zustände den Kupfersulfid-Kristalliten zugeordnet werden, die in **Kapitel 4.2.2** und **Kapitel 4.2.3** an den CuInS_2 -Probenoberflächen nachgewiesen wurden (**Kapitel 5.1**).

Ein großer Bereich der k_{\perp} -Messungen, insbesondere der Teil, in dem der Γ -Punkt liegt, ist aufgrund geringer Anregungsenergie von Endzustandseffekten und dem In 4d-Satelliten der höheren Monochromatorgitter-Ordnung gestört. Dadurch ergibt sich für einen Vergleich mit Berechnungen nur ein stark eingeschränkter Bereich verlässlicher Aussagekraft.

Bandstrukturberechnungen von Zunger aus dem Jahre 1983 wurden mit aktuellen Berechnungen von Eyert anhand einer k_{\perp} -Messung an der $\text{CuInS}_2(001)$ -Probe verglichen, die einem Verlauf entlang der hochsymmetrischen Richtung Γ -T entspricht (**Kapitel 5.2.1**). Für beide Berechnungen erweisen sich die bindungsenergetischen Lagen der Bandstrukturen im Vergleich mit dem Experiment als zu niedrig angesetzt. Die Abweichungen liegen bei Zunger bei 1,0 eV, bei Eyert dagegen nur bei 0,5 eV für die Cu 3d-S 3p- und In-S-Bereiche. Während beide Berechnungen gleichermaßen zutreffend die energetische Ausdehnung dieser Bereiche und der zwischen ihnen herrschenden Bandlücke vorhersagen, zeigen beide Berechnungen Abweichungen von den Messungen im Hinblick auf die Bandlücke zwischen dem Cu 3d-S 3p- und Cu 3d-S 3p-Bereich. Der Bandabstand fällt bei Zunger um 0,1 eV zu niedrig aus, dagegen überschätzt Eyert den Bandabstand um etwa 0,3 eV. Diese Abweichungen von den Messungen können den jeweils im Zuge der DFT-Berechnungen benutzten LDA- bzw. GGA-Näherungen des Austauschkorrelationspotentials zugeschrieben werden.

In den Messungen finden sich keine Anzeichen der von Zunger berechneten, auffallenden Dispersionen im unteren Cu 3d-S 3p-Bereich. Ein Vergleich dieser und der Cu 3d-S 3p-Bereiche zeigt, dass die nach Eyert etwas flacher ausfallenden Dispersionen offenbar besser zu den Messungen passen als die zum Teil stark dispergierenden Bandstrukturen Zungers.

k_{\perp} -Messungen sowohl an der $\text{CuInS}_2(112)$ -Probe als auch an der $\text{CuInS}_2(001)$ -Probe zeigen einen markanten, stark dispergierenden Zustand, der von den Berechnungen Eyerts nicht wiedergegeben wird. Aufgrund des eingeschränkten Bereichs ist aus den bisherigen Daten sein Ursprung bzw. seine Ursache nicht abzuleiten. Nur weitere Messungen über einen ausgedehnten Anregungsenergiebereich und gegebenenfalls Berechnungen können Aufschluss darüber geben, ob es sich um ein Artefakt in der Messung handelt oder eine Dispersion aufgrund anderer CuInS_2 -Phasen, wie Sphalerit oder verzwillingten Chalkopyrits (**Kapitel 5.2.1** und **Kapitel 5.3.1**).

Ein Vergleich der von Eyert berechneten Bandstrukturen mit an der $\text{CuInS}_2(001)$ -Probe durchgeführten k_{\parallel} -Messungen zeigt (**Kapitel 5.2.2** und **Kapitel 5.2.3**), abgesehen von dem generellen Energieversatz und der Überschätzung der Bandlücke zwischen dem Cu 3d-S 3p- und Cu 3d-S 3p-Bereich, sehr gute, teils hervorragende Übereinstimmungen. Aufgrund der linearen Polarisierung des verwendeten Synchrotronlichtes zeigen sich Auswahlregeleffekte (**Kapitel 2.4.2**), wodurch sich bei einem Vergleich von Berechnungen und Messungen *Cross-Over*-Effekte (**Kapitel 5.2.3**) beobachten lassen.

Eine Untersuchung der Bandstruktur der $\text{CuInS}_2(112)$ -Schicht und ein Vergleich der k_{\parallel} -Messungen mit entsprechend berechneten Bandstrukturen Eyerts macht deutlich, dass sich die

CuInS₂-Schicht sich aus um 120° zueinander gedreht aufgewachsenen Chalkopyrit-Domänen zusammensetzt, die zusätzlich einer Verzwillingung gemäss der Chalkopyrit-Zwillingsgesetze unterliegen (**Kapitel 5.3.2**). Diese Fehlorientierung ist durch die Freiheitsgrade der Orientierung einer (112)-Chalkopyritschicht auf einem (111)-Substrat induziert. Bei einer $k_{||}$ -Messung über die Probe wird die Überlagerung von Bandstrukturen unterschiedlicher Richtungen um die Brillouin-Zone aufgenommen. Zusätzlich werden diese aufgrund des linear polarisierten Lichts durch Auswahlregeln gewichtet. Dies macht eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Bandstrukturen mit den Berechnungen unmöglich.

Durch die Verwendung von Substraten mit einem Mismatch von 4°, auf denen *Step-Flow*-Wachstum erfolgt [Calv2002], [Hung2000], [Hung2001], lässt sich womöglich die substrat-induzierte Fehlorientierung der Chalkopyrit-Schicht verhindern.

Aus einer parabolischen Näherung des Valenzbandmaximums wurde für die durchgeführten $k_{||}$ -Messungen die effektive Masse der Löcher ermittelt (**Kapitel 5.4**). Die bestimmten effektiven Massen stimmen größenordnungsmäßig mit dem Literaturwert von $|m/m_{*h}|_{th} = 1,3$ überein, liegen aber im Allgemeinen bei bis zu 100 % höheren Werten. Für die Γ' -N'-Richtung wurden dabei tendenziell geringere Werte gefunden als für Γ' -L'. Für die CuInS₂(112)-Schicht stellen die bestimmten effektiven Massen eine Mittelung über mehrere Richtungen dar.

6 Zusammenfassung und Perspektive

Ziel der Arbeit war es, die Bandstruktur von CuInS_2 (Roquesit) anhand von winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde zunächst in einem neuen Epitaxie-Verfahren der *gas source molecular beam epitaxy* (GSMBE) das Di-Tert-Butyldisulfid (TBDS) als Schwefel-Precursor etabliert, um bei der epitaktischen Abscheidung von CuInS_2 die Verwendung von elementarem Schwefel in einem UHV-System zu ersetzen. Aus den unter Einsatz dieses Verfahrens präparierten CuInS_2 -Schichten verschiedener Orientierungen wurden geeignete Proben mit (001)- und (112)-Oberflächen für die ARUPS-Untersuchungen ausgewählt. Zusätzlich zu den epitaktisch abgeschiedenen Schichten wurde eine Spaltfläche aus einem aus einer Schmelze gezogenen Kristall präpariert.

Die CuInS_2 -Schichten wurden mittels TBDS auf Si- und GaAs-Substraten unterschiedlicher Orientierung abgeschieden. Die Schichtdicke der im Rahmen der Arbeit vorgestellten Proben betrug ca. 40 nm. Die Charakterisierung der Proben erfolgte *in situ* mittels XPS/UPS und LEED. Für *ex situ* Untersuchungen standen XRD und SEM zur Verfügung. Die ARUPS-Untersuchungen der Bandstrukturen fanden unter Verwendung von Synchrotronstrahlung statt. Basierend auf den Wirkungsquerschnitten der das Valenzband von CuInS_2 bestimmenden Kupfer- und Schwefel-Zustände wurden Anregungsenergien zwischen 10 und 30 eV verwendet. Die aufgenommenen Bandstrukturen wurden mit Bandstrukturberechnungen Eyerts und Zungers verglichen.

Die epitaktische Abscheidung von CuInS_2 im GSMBE-Verfahren mit TBDS führte zu Wachstumsraten, die im Vergleich mit MBE-Verfahren um bis zu ca. 85 % geringer waren.

Dies führte zur Ausbildung ausgedehnter Kupfersilizid-Phasen, so dass sich Silizium als Substrat für die CuInS_2 -Abscheidung in diesem Verfahren als ungeeignet erwies.

Die Abscheidung von CuInS_2 auf Galliumarsenid zeigte eine starke Abhängigkeit von der vorhandenen Oberflächenrekonstruktion. Eine 2×1 -Oberflächenrekonstruktion auf $\text{GaAs}(100)$ führte zu einer der Rekonstruktionsrichtung folgenden Terrassenausbildung der CuInS_2 -Oberfläche. Eine Abscheidung auf der 2×2 -oberflächenrekonstruierten $\text{GaAs}(111)\text{A}$ -Oberfläche hatte eine facettierte CuInS_2 -Oberfläche zur Folge. Auf schwefelpassivierten, rekonstruktionsfreien $\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Oberflächen zeigte sich dagegen facettenfreies $\text{CuInS}_2(112)$ -Wachstum in vorherrschender Chalkopyrit-Struktur (Roquesit). Das LEED-Bild zeigte eine sechszählige Symmetrie mit einer 2×2 -Überstruktur.

An den Oberflächen der auf Galliumarsenid präparierten, kupferreichen CuInS_2 -Schichten bildeten sich CuS -Kristallite. Diese polykristallinen CuS -Ablagerungen führten bei ARUPS-Untersuchungen zu nicht-dispergierenden Zuständen, die die Bandstrukturen der CuInS_2 -Schichten überlagerten.

Aufgrund geringer Anregungsenergien zeigte sich ein großer Bereich der k_{\perp} -Messungen, insbesondere der Teil, in dem das Valenzbandmaximum am Γ -Punkt liegt, von Endzustandseffekten und dem In 4d-Satelliten der höheren Monochromatorgitter-Ordnung gestört. Ein Vergleich mit Berechnungen war daher nur in einem stark eingeschränkten Bereich möglich.

Sowohl bei k_{\perp} -Messungen an der $\text{CuInS}_2(112)$ -Probe als auch der $\text{CuInS}_2(001)$ -Probe zeigte sich ein Zustand, dessen Dispersion stark von Berechnungen Eyerts abweicht. Da der Energiebereich des Monochromatorgitters zu gering war, um eine ungestörte k_{\perp} -Messungen von einem Γ -Punkt zum nächsten durchzuführen, konnte die Natur des Zustandes aus den vorliegenden Daten nicht geklärt werden. Möglicherweise handelt es sich um eine Dispersion, für die verzwilligte Kristallstrukturen verantwortlich sind.

Ein Vergleich der Γ -T-Messung mit Berechnungen nach Eyert und Zunger zeigte, dass beide Modellrechnungen zu Bindungsenergieeigenwerten führen, die gegenüber den Messwerten zu niedrig sind. Die Abweichungen betragen hinsichtlich der Cu 3d-S $3p$ - und In-S-Bereiche für Berechnungen nach Zunger bis zu 1,0 eV, wohingegen Eyerts Berechnungen nur um 0,5 eV von den Messergebnissen abweichen. Die energetische Ausdehnung dieser Bereiche und der Lage zueinander wird zutreffend beschrieben. Die Bandlücke zwischen dem Cu 3d-S $3p$ - und Cu 3d-S $3p$ -Bereich wird allerdings von Eyert um 0,3 eV überschätzt, von Zunger dagegen um 0,1 eV unterschätzt. Diese Diskrepanz zwischen Messungen und Berechnungen der Kupfer-dominierten Zustände lässt sich auf die verwendeten Näherungen (LDA (Zunger), GGA (Eyert)) des Austauschkorrelationspotentials zurückführen.

Bei einer entsprechenden Anpassung der von Eyert berechneten Bandstrukturen zeigten sich im Vergleich mit Γ '-N'- und Γ '-L'-Messungen an der $\text{CuInS}_2(001)$ -Probe im Allgemeinen sehr gute, teils sogar perfekte Übereinstimmungen von beobachteten Dispersionsverläufen. Mitunter lassen sich durch die Verwendung der linear polarisierten Synchrotronstrahlung auftretende Auswahlregeleffekte sowie *Cross-Over*-Effekte nachvollziehen.

Es konnten die effektiven Massen der Löcher für die k_{\parallel} -Messungen bestimmt werden. Die Werte liegen in der Größenordnung des Literaturwertes von $|m/m_{*h}| = 1,3$, weichen jedoch im Mittel bis zu 100 % von diesem ab. Für die Richtung Γ '-N' wurden durchschnittlich effektive Massen mit ca. 20 % geringeren Werten als für die Richtung Γ '-L' ermittelt. Für die k_{\perp} -Messungen war aufgrund des stark eingeschränkten Bereiches um den Γ -Punkt eine Bestimmung der effektiven Massen nicht möglich.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Verwendung eines (111)-Substrates zu einer vom Substrat tolerierten Domänenbildung aufwachsender $\text{CuInS}_2(112)$ -Schichten führt. Dabei bilden sich um 120° zueinandergedreht orientierte Roquesit-Domänen, die bei einer LEED-Untersuchung durch Überlagerung der jeweiligen reziproken Gitter zu einer sechszähligen Struktur mit einer 2×2 -Überstruktur führen. Eine zusätzlich Zwillingsbildung ist nicht auszuschließen. Die bei ARUPS-Untersuchungen durch k_{\perp} -Messungen aufgenommene, elektronische Struktur derartiger Schichten besteht aus einer Überlagerung von Bandstrukturen dieser Domänen. Aus diesen Bandstrukturen ermittelte, effektive Massen entsprechen einer Mittelung über verschiedene Richtungen.

Für zukünftige Arbeiten bietet es sich daher an, die (111)-substratinduzierte Fehlorientierung von $\text{CuInS}_2(112)$ -Schichten zu unterbinden. Eine aussichtsreiche und einfache Methode scheint die Verwendung von (111)-orientierten Substraten zu sein, die einen Mismatch aufweisen. Durch das an den gestuften Oberflächen auftretende *Step-Flow*-Wachstum wird eine derartige Fehlorientierung weitestgehend unterdrückt [Calv2002], [Hung2000], [Hung2001]. In diesem Zusammenhang ist nicht zuletzt eine Klärung des Ursprungs des sechszähligen LEED-Bildes von Chalkopyrit von entscheidender Bedeutung.

Weiterhin ist eine weiterführende Untersuchung des Zustandes von Interesse, der in den k_{\perp} -Messungen sowohl für (001)- als auch für (112)-orientierte Schichten beobachtet werden konnte. Zu diesem Zweck sind k_{\perp} -Messungen über einen größeren Anregungsenergiebereich an identisch präparierten $\text{CuInS}_2(001)$ - und $\text{CuInS}_2(112)$ -Schichten durchzuführen, wobei bei letzterer durch eine geeignete Substratwahl die beschriebene, substratinduzierte Fehlorientierung unterdrückt werden sollte.

Im Hinblick auf die theoretische Behandlung von Chalkopyriten wie des CuInS_2 -Systems zeigt sich die Modellierung der d-dominierten Zustände als kritisch. Es gilt daher weiterhin, mathematische Beschreibungsansätze zu entwickeln, die der speziellen Natur der d-Zustände Rechnung tragen, um ein zutreffendes Bild der energetischen Lagen zu erhalten. Die Näherung der generalisierten Gradienten (GGA) erweist sich dabei gegenüber der lokalen Dichtenäherung (LDA) als eine geeignetere Näherung, wenn auch noch nicht vollständig befriedigende Maßnahme.

Abkürzungsverzeichnis

Al	Aluminum
AM	<i>air mass</i>
APW	<i>augmented plane wave</i>
ARUPS	<i>angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy</i>
As	Arsen
ASW	<i>augmented spherical wave</i>
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
BHF	<i>bufferd hydrogen fluorid</i>
C	Chalkopyrit
CAS	<i>chemical abstracts service</i>
CIS	sowohl CuInS ₂ als auch CuInSe ₂ betreffend
Cu	Kupfer
CuFeS ₂	Kupfereisendisulfid (Chalkopyrit)
CuInS ₂	Kupferindiumdisulfid (Roquesit)
CuInSe ₂	Kupferindiumdiselenid
CuS	Kupfersulfid
CuSi _x	Kupfersilizid
CVD	<i>chemical vapor deposition</i>
DFT	<i>density functional theory</i>
Dmol	Eigennamen, Software
DOS	<i>density of states</i>
EDC	<i>electron distribution curve</i>
EDX	<i>energy-dispersive x-ray spectroscopy</i>
ESCA	<i>electron spectroscopy for chemical analysis</i>
FLAPW	<i>full potential linearized augmented plane wave</i>
FP	<i>full potential</i>
Ga	Gallium
GaAs	Galliumarsenid
GGA	<i>generalized gradient approximation</i>
GSMBE	<i>gas source molecular beam epitaxy</i>
GTO	<i>Gauss-type orbital</i>
HCl	Salzsäure
He	Helium
HF	Flußsäure
H ₂ O	(deionisiertes) Reinstwasser
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid

H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
Igor	Eigenname, Software
In	Indium
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
JDOS	joined density of states
KCN	Kaliumcyanid (Zyankali)
LAPW	<i>linearized augmented plane wave</i>
LCAO	<i>linear combination of atomic orbitals</i>
LDA	<i>local density approximation</i>
LEED	<i>low energy electron diffraction</i>
LMTO	<i>linear muffin-tin orbital</i>
MBE	<i>molecular beam epitaxy</i>
Mg	Magnesium
MOCVD	<i>metal organic vapor deposition</i>
MOVPE	<i>metal organic vapor phase epitaxy</i>
MTP	<i>muffin-tin potential</i>
MTZ	<i>muffin-tin-zero</i>
MXPS	<i>monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy</i>
NFEA	<i>near free electron approximation</i>
NH ₄ F	Ammoniumfluorid
NH ₄ OH	Ammoniumhydroxid
(NH ₄) ₂ S	Ammoniumsulfid
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PAW	<i>projector augmented wave</i>
PES	<i>photoelectron spectroscopy</i>
PP	<i>pseudopotential</i>
PVD	<i>physical vapor deposition</i>
PVMB	<i>potential variation mixed basis</i>
PW	<i>plane wave</i>
S	Schwefel
SEM	<i>scanning electron microscope</i>
Si	Silizium
Siesta	<i>Spanish Initiative for Electron Simulations with Thousands Atoms, Software</i>
STO	<i>Slater-type orbital</i>
TBA	<i>tight binding approximation</i>
TBDS	Di-Tert-Butyldisulfid
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	<i>ultraviolet photoelectron spectroscopy</i>
UV	Ultraviolett
VPE	<i>vapor phase epitaxy</i>
VD	<i>vapor deposition</i>
XES	<i>x-ray emission spectroscopy</i>
XPS	<i>x-ray photoelectron spectroscopy</i>
XRD	<i>x-ray diffraction</i>
ZB	Zinkblende

Literaturverzeichnis

- [Abo1993] A. M. Abo El Soud, H. A. Zayed, and L. I. Soliman, *Transport properties of CuInS₂, CuInSe₂ and CuInTe₂ thin films*, Thin Solid Films **229**, 232-236 (1993).
- [Abra1973] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *Piezoelectric nonlinear optic CuGaS₂ and CuInS₂ crystal structure: Sublattice distortion in A^IB^{III}C^{VI}₂ and A^{II}B^{IV}C^V₂ type chalcopyrites*, Journal of Chemical Physics **59**, 5415-5422 (1973).
- [Aggo2000] M. Aggour, H.-J. Lewerenz, J. Klaer, and J. Störkel, *Electrochemical Processing of Surface Layers on CuInS₂ Thin Film Solar Cell Absorbers*, Electrochemical and Solid-State Letters **3**, 399-402 (2000).
- [Alon2001] M. I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, and N. Yamamoto, *Optical functions and electronic structure of CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, and CuGaS₂*, Phys. Rev. B **63**, 075203-1 – 075203-13 (2001).
- [Alta1993] M. F. Altaba, G. Tanelli, and B. Pflügl, *Wissen Heute auf einen Blick - Mineralogie* (Neuer Kaiser Verlag, 1986/1993).
- [Ange1996] H. Angermann, K. Kliefoth, and H. Flietner, *Preparation of H-terminated Si surfaces and their characterization by measuring the surface state density*, Appl. Surf. Sci. **104-105**, 107-112 (1996).
- [Asok1999] R. Asokamani, R. M. Amirthakumari, R. Rita, and C. Ravi, *Electronic Structure Calculations and Physical Properties of ABX₂ (A=Cu,Ag; B=Ga,In; X=S,Se,Te) Ternary Chalcopyrite Systems*, Phys. Stat. Sol. **213**, 349-363 (1999).
- [Bend1982] P. Bendt and A. Zunger, *New approach for solving the density-functional self-consistent-field problem*, Phys. Rev. B **26**, 3114-3137 (1982).
- [Berg1992] Bergmann and Schäfer, *Festkörper*, Vol. 6 (Walter de Gruyter, 1992).
- [Bihri1993] H. Bihri, C. Messaoudi, D. Sayah, M. Abd-Lefdil, and M. Cadéne, *Structural and optical properties of sprayed CuInS₂ thin films*, Materials Chemistry and Physics **34**, 24-27 (1993).
- [Blah2004] P. Blaha, *Electronic structure, atomic forces and structural relaxations by WIEN2k*, Vortrag, Website: <http://physics.at/efem2006/download/Blaha-AKEFTEM06.ppt>, Institute of Materials Chemistry, Technische Universität Wien (2006).
- [Bowd1986] J. N. Bowden and E. A. Frame, *Effect of Organic Sulfur Compounds on Cetane Number*, Ind, Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **25**, 156-159 (1986).
- [Brig1983] D. Briggs, J. C. Rivière, *Ch. 3 - Spectral Interpretation, Prac. Surf. Anal. by Auger and X-Ray Photoelec. Spectrosc.*, Wiley-VCH, (1983).
- [Butc1996] K. S. A. Butcher, R. J. Egan, T. L. Tansley, and D. Alexiev, *Sulfur contamination of (100) GaAs resulting from sample preparation procedures and atmospheric exposure*, J. Vac. Sci. Technol. **B14**, 152-158 (1996).
- [Calv2002] W. Calvet, *Präparation und in-situ Charakterisierung MBE-gewachsener Kupferindiumdisulfid-Schichten*, (Brandenburgische Technische Universität

- Cottbus, Cottbus, 2002).
- [Card1978] M. Cardona and L. Ley, *Photoemission in Solids I, II* (Springer-Verlag, 1978).
- [Cast2001] J. E. Castle and A. M. Salvi, *The Characterization And Use Of Intrinsic Background In XPS*, *Analytical Sciences* **17**, il47-il50 (2001).
- [Chev2002] Chevron Phillips Chemical Company LP, *Di-Tert-Butyl Disulfide*, Material Data Safety Sheet, (2002).
- [Cira1983] S. Ciraci and H. Wagner, *Dissociation of water molecules on Si surfaces*, *Phys. Rev.* **B27**, 5180-5183 (1983).
- [Craw1999] H.-J. Crawack, *Elektronische Struktur und Ladungsdichtewellen von in situ interkalierten Tantal-dichalkogeniden*, (Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 1999).
- [Dimr2007] F. Dimroth and S. Kurtz, *High-Efficiency Multijunction Solar Cells*, *MRS Bulletin* **32** 3 , 230-235 (2007).
- [Eber1980a] W. Eberhardt and E. W. Plummer, *Angle-resolved photoemission determination of the band structure and multielectron excitations in Ni*, *Physical Review B* **21**, 3245-3255 (1980).
- [Eber1980b] W. Eberhardt and F. J. Himpsel, *Dipole selection rules for optical transitions in the fcc and bcc lattices*, *Phys. Rev. B* **21**, 5572-5576 (1980).
- [Eins1905] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichts betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, *Annalen der Physik* **17**, 132-148 (1905).
- [Eyer1997] V. Eyert, in *Density functional methods: applications in chemistry and materials science*, edited by M. Springborg (Wiley-VCH, 1997).
- [Eyer2007] V. Eyert, *Private Kommunikation*, (2007).
- [Foor1997] J. S. Foord, G. J. Davies and W. T. Tsang, *Chemical Beam Epitaxy and Related Techniques*, , Wiley-VCH (1997).
- [Gaar1977] S. W. Gaarenstroom and N. Winograd, *Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides*, *Journal of Chemical Physics* **67** 8 , 3500-3506 (1977).
- [Gree2003] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari and W. Warta, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 22)*, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2003 **11** , 347-352 (2003).
- [Habe1990] K. W. Haberern and M. D. Pashley, *GaAs(111)A-(2x2) reconstruction studied by scanning tunneling microscopy*, *Phys. Rev.* **B41** 5 , 3226-3229 (1990).
- [Hahn1998] T. Hahn, H. Metzner, B. Plikat, and M. Seibt, *Epitaxial Growth of CuInS₂ on sulphur terminated Si(001)*, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2733-2735 (1998).
- [Hake1996] H. Haken and H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, , Springer-Verlag (1996).
- [Hall1888] W. Hallwachs, *Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*, *Annalen der Physik und Chemie* **33**, 301-312 (1888).
- [Hame1962] M. Hamermesh, *Group theory and its application to physical problems* (Dover Publications, Inc., 1962).
- [Harr1980] W. A. Harrison and S. Froyen, *Universal linear- combination-of-atomic-orbitals parameters for d-state solids*, *Phys. Rev. B* **21**, 3214-3221 (1980).
- [Harr1989] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Dover

- Publications, Inc., 1989).
- [He2001] Y. B. He, A. Polity, I. Österreicher, D. Pfisterer, R. Gregor, B. K. Meyer, and M. Hardt, *Hall effect and surface characterization of Cu₂S and CuS films deposited by RF reactive sputtering*, Physica B **308-310**, 1069-1073 (2001).
- [Henn1987] C. Hennig-Michaeli and H. Siemes, *Experimental deformation of chalcopyrite single crystals at 200°C*, Tectonophysics **135**, 217-232 (1987).
- [Henz1994] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 2 ed. (Teuber, 1994).
- [Herm1977] J. Hermanson, *Final-State Symmetry and Polarization Effects in Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*, Solid State Communications **22**, 9-11 (1977).
- [Herm1989] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, Vol. 7 (Springer-Verlag, 1989).
- [Hert1887] H. Hertz, *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, Annalen der Physik und Chemie **31**, 983-1000 (1887).
- [Hohe1964] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review **136**, B864-B871 (1964).
- [Hong1994] S. Q. Hong, Q. Z. Hong, J. Li, and J. W. Mayer, *Interdiffusion and reaction in Cu/PtSi/Si(100) systems*, J. Appl. Phys. **75**, 3959-3963 (1994).
- [Höpf1995] C. Höpfner, K. Ellmer, A. Ennaoui, C. Pettenkofer, S. Fiechter, and H. Tributsch, *Stoichiometry-, phase- and orientation-controlled growth of polycrystalline pyrite (FeS₂) thin films by MOCVD*, Journal of Crystal Growth **151**, 325-334 (1995).
- [Hric1993] K. Hricovini, R. Günther, P. Thiry, A. Taleb-Ibrahimi, G. Indlekofer, J. E. Bonnet, P. Dumas, Y. Petroff, X. Blase, X. Zhu, S. G. Louie, Y. J. Chabal, and T. P.A., *Electronic structure and its dependence on local order for H/Si(111)-(1×1) surfaces*, Phys. Rev. Lett. **70**, 1992-1995 (1993).
- [Hüfn1996] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Vol. 82 (Springer-Verlag, 1996).
- [Hung1996] R. Hunger, R. Scheer, K. Diesner, D. Su, and H.-J. Lewerenz, *Heteroepitaxy of CuInS₂ on Si(111)*, Appl. Phys. Lett. **69**, 3010-3012 (1996).
- [Hung1999] R. Hunger, *Molekularstrahlepitaxie von Kupferindiumdisulfid auf Silizium*, (Technische Universität Berlin, Berlin, 1999).
- [Hung2000] R. Hunger, D. Su, A. Krost, D. Ellmer, H.-J. Lewerenz, and R. Scheer, *Structure of extended defects in epitaxial CuInS₂/Si(111)*, Thin Solid Films **361-362**, 437-442 (2000).
- [Hung2001] R. Hunger, C. Pettenkofer, and R. Scheer, *Surface properties of (111), (001) and (110)-oriented epitaxial CuInS₂/Si films*, Surface Science **477**, 76-93 (2001).
- [Ibac1995] H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik*, Springer-Verlag (1995).
- [Icke1983] L. Ickert and H. G. Schneider, *Wachstum einkristalliner Schichten. Physikalisch-chemische Grundlagen der Epitaxie*, Springer-Verlag (1983).
- [Jaff1983] J. E. Jaffe and A. Zunger, *Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂*, Phys. Rev. B **28**, 5822-5846 (1983).
- [Kamp2003] T. U. Kampen, D. R. T. Zahn, W. Braun, C. González, I. Benito, J. Ortega, L.

- Jurczyszyn, J. M. Blanco, R. Pérez and F. Flores, *Surface properties of chalcogen passivated GaAs(100)*, Applied Surface Science **212-213** , 850-855 (2003).
- [Kauf1974] U. Kaufmann and J. Schneider, *Ternary Semiconductors of Type IB-III-VI₂ and IIB-IV-V₂*, Festkörperprobleme **XIV**, 229-260 (1974).
- [Kiej2006] A. Kiejna, G. Kresse, J. Rogal, A. De Sarkar, K. Reuter, and M. Scheffler, *Comparison of the full-potential and frozen-core approximation approaches to density-functional calculations of surfaces*, Phys. Rev. B **73**, 035404-1 - 035404-8 (2006).
- [Klen2005] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M. C. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, and U. Rühle, *Solar cells based on CuInS₂ - an overview*, Thin Solid Films **480-481**, 509-514 (2005).
- [Koch2001] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Ed. (Wiley-VCH, 2001).
- [Kohn1965] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140**, A1133-A1138 (1965).
- [Korb2002] P. Korbel and M. Novak, *Mineralien-Enzyklopädie* (Nebel Verlag, 2002).
- [Krej1997] M. Krejci, A. N. Tiwari and H. Zogg, *Rotational twins in heteroepitaxial CuInSe₂ layers on Si(111)*, J. Appl. Phys. **81** , 6100-6106 (1997).
- [Land1984] Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, *Electron States and Fermi Surfaces of Elements*, Vol. 13c (Springer-Verlag, 1984).
- [Land1985] Landolt-Börnstein - *Numerical data and functional relationships in science and technology*, Vol. 17h (Springer-Verlag, 1985).
- [Land2000] Landolt-Börnstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology*, Vol. 41e (Springer-Verlag, 2000).
- [Laze2002] J. Lazewski, P. T. Jochym, and K. Parlinski, *Band structure, Born effective charges, and lattice dynamics of CuInS₂ from ab initio calculations*, Journal of Chemical Physics **117**, 2726-2731 (2002).
- [Lebe2003] M. V. Lebedev, T. Mayer, and W. Jaegermann, in *Solvent-Affected Chemistry at GaAs/Sulfide Solution Interface*, Paris, France, 2003 (Proc., Electrochem. Soc.).
- [Lewa2003] E. G. Lewars, *Computational Chemistry*, 1 ed. (Kluwer Academic Pub, 2003).
- [Lewe1995] H.-J. Lewerenz and H. Jungblut, *Photovoltaik*, , Springer-Verlag (1995).
- [Lewe2004] H.-J. Lewerenz, *Development of copperindiumdisulfide into a solar material*, Solar Energy Material & Solar Cells **83**, 395-407 (2004).
- [Look1976] D. C. Look and J. C. Manthuruthil, *Electron and hole conductivity in CuInS₂*, J. Phys. Chem. Solids **37**, 173-180 (1976).
- [Lüth1993] H. Lüth, *Surface and Interfaces of Solids*, , Springer-Verlag (1993).
- [Lüth2001] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, 4 Ed. (Springer-Verlag, 2001).
- [Lux-S2000] M. C. Lux-Steiner, *Potenziale der CuInS₂-Solarzelle*, in *FVS Themen 2000 "Sonne - Die Energie des 21. Jahrhunderts"* (2000), 138-144.
- [Mees2000] B. Meester, L. Reijnen, A. Goossens, and J. Schoonman, *Synthesis of Pyrite (FeS₂) Thin Films by Low-Pressure MOCVD*, Chem. Vap. Deposition **6**, 121-

- 128 (2000).
- [Metz1996] H. Metzner, H. Th., J.-H. Bremer, and J. Conrad, *Epitaxial growth of CuInS₂ on sulphur terminated Si(111)*, Appl. Phys.Lett. **69**, 1900-1902 (1996).
- [Metz1997] H. Metzner, T. Hahn, J.-H. Bremer, and M. Seibt, in *Structural properties of epitaxial CuInS₂ films on Si and CaF₂ substrates*, Salford, 1997 (IOP Publishing Ltd.), 241-244.
- [Migg1991] H. Migge, *Thermochemistry in the system Cu-In-S at 298K*, Journal of Material Research **6** 11 , 2381-2386 (1991).
- [Mori1995] P. Moriarty, B. Murphy, L. Roberts, A. A. Cafolla, G. Hughes, L. Koenders, P. Bailey, and D. A. Woolf, *Chemical bonding and structure of the sulfur treated GaAs(111)B surface*, Appl. Phys. Lett. **67**, 383-385 (1995).
- [Moul1995] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Physical Electronics, Inc., 1995).
- [Müll2003] K. Müller, S. Milko, and D. Schmeißer, *Preparation of stoichiometric CuInS₂ surfaces - an XPS and UPS study*, Thin Solid Films **431-432**, 312-316 (2003).
- [Müll2004] K. Müller, R. Scheer, Y. Burkov, and D. Schmeisser, *Preparation of stoichiometric CuInS₂ surfaces*, Thin Solid Films **451-452**, 120-123 (2004).
- [Murp1994] B. Murphy, P. Moriarty, L. Roberts, T. Cafolla, G. Hughes, L. Koenders, and P. Bailey, *Chemical and structural studies of the interactions of molecular sulfur with the GaAs(111)A and GaAs(111)B surfaces*, Surface Science **317**, 73-83 (1994).
- [Naka1988] H. Nakajima, S. Yamaguchi, K. Iwasaki, H. Morita, and H. Fujimori, *Interdiffusion and interfacial reaction between an YBa₂Cu₃O_x thin film and substrates*, Appl. Phys. Lett. **53**, 1437-1439 (1988).
- [NIST2003] C. D. Wagner, A. V. Naumkiin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell and J. R. Rumle Jr., *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database 20, Version 3.4*, Website: <http://srdata.nist.gov/xps/>, NIST (2003).
- [NIST2005] National Institute of Standards and Technology, *Di-tert-butyl disulfide*, Website: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C110065&Units=SI>, NIST (2005).
- [Nool1974] J. Noolandi, *Theory of crystal distortions in A^{II}B^{IV}C₂^V and A^IB^{II}C₂^{VI} chalcopyrite semiconductors*, Phys. Rev. B **10**, 2490-2494 (1974).
- [Ogaw1996] Y. Ogawa, A. Jäger-Waldau, T. H. Hua, Y. Hashimoto, and K. Ito, *Influence of KCN treatment on CuInS₂ thin films*, Applied Surface Science **92**, 232-236 (1996).
- [Ohno1991] T. Ohno, *Sulfur passivation of GaAs surfaces*, Physical Review B **44**, 6306-6311 (1991).
- [Perd1981] J. P. Perdew and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B **23**, 5048-5079 (1981).
- [Plum1982] E. W. Plummer and W. Eberhardt, *Angle-resolved photoemission as a tool for the study of surfaces* in *Advances in Chemical Physics; Vol. 49* (Wiley-VCH, 1982), 533-656.
- [Popl1971] A. S. Poplavnoi, Y. I. Polygalov, and V. A. Chaldyshev, *Energy-band structure of semiconductors having the chalcopyrite lattice*, Inorg. Mater. (USSR) **7**, 1527 (1971).







- [Popl1976] A. S. Poplavnoi, Y. I. Polygalov, and A. M. Ratner, *Energy Band Structures of the Chalcopyrite Lattice Semiconductors CuAlS₂, CuAlSe₂, CuInS₂, and CuInSe₂*, Sov. Phys. J. **19**, 689-693 (1976).
- [Ramd1978] P. Ramdohr and H. Strunz, *Lehrbuch der Mineralogie*, 16 Ed. (Ferdinand Enke Verlag, 1978).
- [Rank1985] W. Ranke and D. Schmeisser, *Adsorption of water on a cylindrical silicon crystal*, Surface Science **149**, 485-499 (1985).
- [Raus1993] S. Rauscher, *Oberflächenumwandlungen von kristallinem Silizium in Kontakt mit wässrigen Elektrolyten*, Diplom Thesis, Technische Universität Berlin, 1993.
- [Roga1997] E. I. Rogacheva, in *Nonstoichiometry In The I-III-VI₂ Compounds*, Salford, 1997 (IOP Publishing Ltd.), 1-14.
- [Roos1998] B. O. Roos, *Lecture Notes in Quantum Chemistry II*, Vol. 64, 1 ed. (Springer Verlag, 1998).
- [Ruma1998] L. E. Rumaner, M. A. Olmstead and F. Ohuchi, S., *Interaction of GaSe with GaAs(111): Formation of heterostructures with large lattice mismatch*, J. Vac. Sci. Technol. **16** 3 , 977-988 (1998).
- [Sald1994] D. K. Saldin and J. C. H. Spence, *On the mean inner potential in high- and low-energy diffraction*, Ultramicroscopy **55** , 397-406 (1994).
- [Sasl1967] W. Saslow, T. K. Bergstresser, C. Y. Fong, M. L. Cohen, and D. Brust, *Pseudopotential calculation of E₂ for the zincblende structure: GaAs*, Solid State Communicatons **5**, 667-669 (1967).
- [Saue2007] D. Sauerländer, Website:
http://www.mineralienatlas.de/thumbMaxFull.php?image=Pyrit1.1_Sauerlaender.jpg; 13.06.2007; Mineralienatlas/Fossilienatlas.
- [Sche1994] R. Scheer and H. J. Lewerenz, *Photoemission study of evaporated CuInS₂ thin films. I. Surface stoichiometry and phase segregation*, Journal of Vacuum Science & Technology A **12**, 51-55 (1994).
- [Schl2007] D. Schläffi, Website:
<http://www.mineralienatlas.de/thumbMaxFull.php?image=1129968175.Chalkopyrit.jpg>; 13.06.2007; Mineralienatlas/Fossilienatlas.
- [Shay1975] J. L. Shay and J. H. Wernick, *Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties, and applications* (Pergamon Press, 1975).
- [Shir1972] D. A. Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Phys. Rev. B **5** 12 , (1972).
- [Sieg1967] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg, *ESCA-atomic, molecular and solid state structure studies by means of electron spectroscopy*, Almquist and Wiksells (1967).
- [Slat1965] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids* (McGraw-Hill, 1965).
- [SPEC1997] SPECS, *Specs-Tabelle 1997 für Mg K α* , Leybold-Database-Tabellen für HMI, (1997).
- [Su1998] D. S. Su, W. Neumann, R. Hunger, P. Schubert-Bischoff, M. Giersig, H.-J. Lewerenz, R. Scheer and E. Zeitler, *CuAu-Type ordering in epitaxial CuInS₂ films*, Applied Physical Letters **73** 6 , 785-787 (1998).

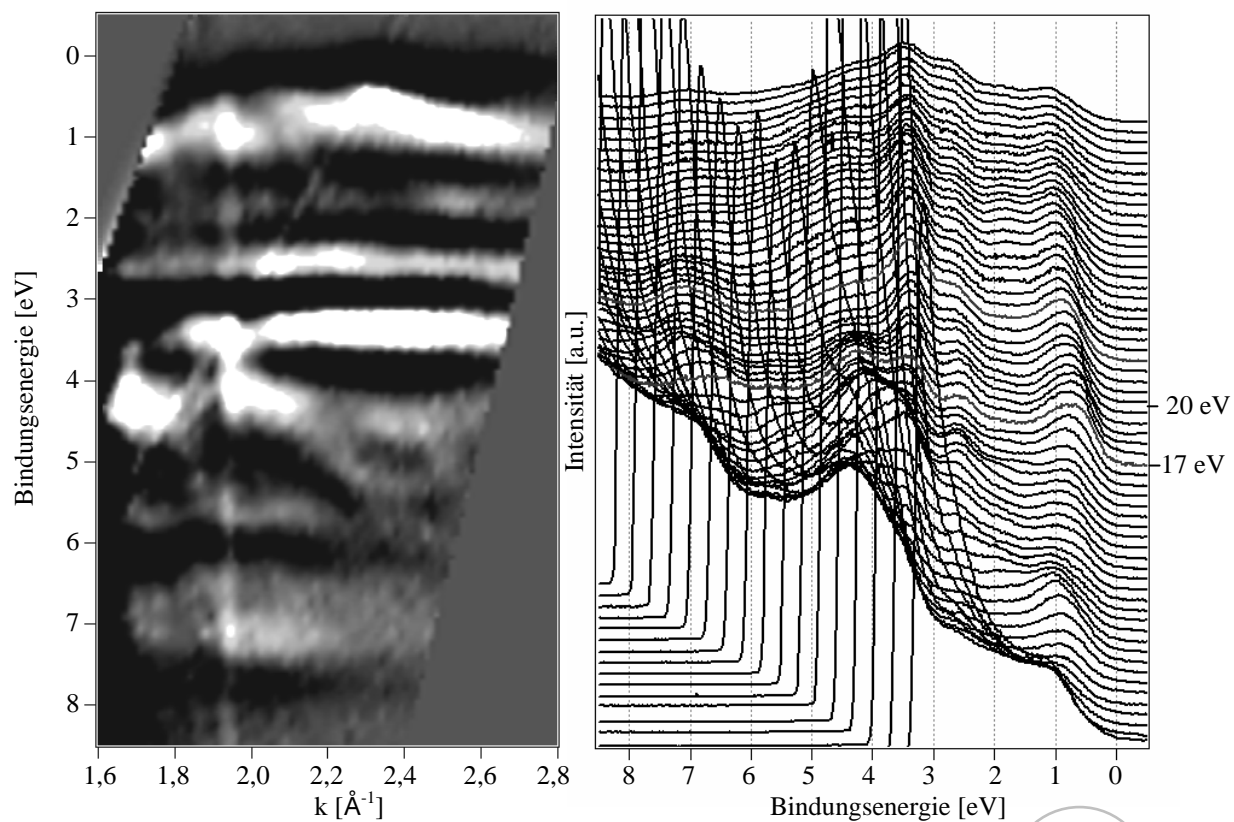
- [Su2000] D. S. Su, W. Neumann and M. Giersig, *Structure modifications in chalcopyrite semiconductors*, Thin Solid Films **361-362** , 218-222 (2000).
- [Sugi1992] M. Sugiyama, S. Maeyama, M. Oshima, H. Ogiawa, Y. Nannichi, and H. Hashizume, *Surface and interface structures of S-passivated GaAs(111) studied by soft x-ray standing waves*, Appl. Phys. Lett. **60**, 3247-3249 (1992).
- [Sugi1993] M. Sugiyama, S. Maeyama, and M. Oshima, *Surface-structure analysis of sulfur-passivated GaAs(111)A and GaAs(111)B by x-ray standing-wave triangulation*, Phys. Rev. B **48**, 11037-11042 (1993).
- [Sze1981] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2 ed. (Wiley-VCH, 1981).
- [Taka1982] T. Takahashi and A. Ebina, *Electronic surface states of II-VI compound semiconductors*, Appl. Surf. Sci. **11-12** , 268-287 (1982).
- [Thom1999] B. Thomas, K. Ellmer, W. Bohne, J. Röhrich, M. Kunst, and H. Tributsch, *Photoeffects in cobalt doped pyrite (FeS₂) films*, Solid State Communications **111**, 235-240 (1999).
- [Tong1984] S. Y. Tong, G. Xu and W. N. Mei, *Vacancy-Buckling Model for the (2x2) GaAs(111) Surface*, Physical Review Letters **52** 19 , 1693-1696 (1984).
- [Toug1988] S. Tougaard, W. Braun, E. Holub-Krappe and H. Saalfeld, *Test of Algorithm for Background Correction in XPS Under Variation of XPS Peak Energy*, Surface and Interface Analysis **13** , 225-227 (1988).
- [Ueno1990] K. Ueno, T. Shimada, K. Saiki, and A. Koma, *Heteroepitaxial growth of layered transition metal dichalcogenides on sulfur-terminated GaAs(111) surfaces*, Appl. Phys. Lett. **56**, 327-329 (1990).
- [Végh2006] J. Végh, *The Shirley background revised*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **151**, 159-164 (2006).
- [Webe2002] M. Weber, R. Scheer, H. J. Lewerenz, H. Jungblut and U. Störkel, *Microroughness and Composition of Cyanide-Treated CuInS₂*, Journal of The Electrochemical Society **149** 1 , G77-G84 (2002).
- [Will1979] A. R. Williams and J. Kübler, *Cohesive properties of metallic compounds: Augmented-spherical-wave calculations*, Phys. Rev. B **19**, 6094-6118 (1979).
- [Wimm1996] E. Wimmer, *Computational materials design and processing: perspectives for atomistic approaches*, Materials Science and Engineering **B37** , 72-82 (1996).
- [Wood1986] D. P. Woodruff and T. A. Delchar, *Modern techniques of surface science* (Cambridge University Press, 1986).
- [Yama1996] T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, *P-Type doping of the group V elements in CuInS₂*, Japanese Applied Physics **35**, L1562-L1565 (1996).
- [Yeh1985] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters: 1 ≤ Z ≤ 103*, Atomic Data and Nuclear Data Tables **32**, 1-155 (1985).
- [Zima1975] J. M. Ziman, *Prinzipien der Festkörpertheorie* (Harri Deutsch, 1975).
- [Zung1980] A. Zunger, J. P. Perdew, and G. I. Oliver, *A self-interaction corrected approach to many-electron systems: Beyond the local spin density approximation*, Solid State Communications **34**, 933-936 (1980).

Anhang

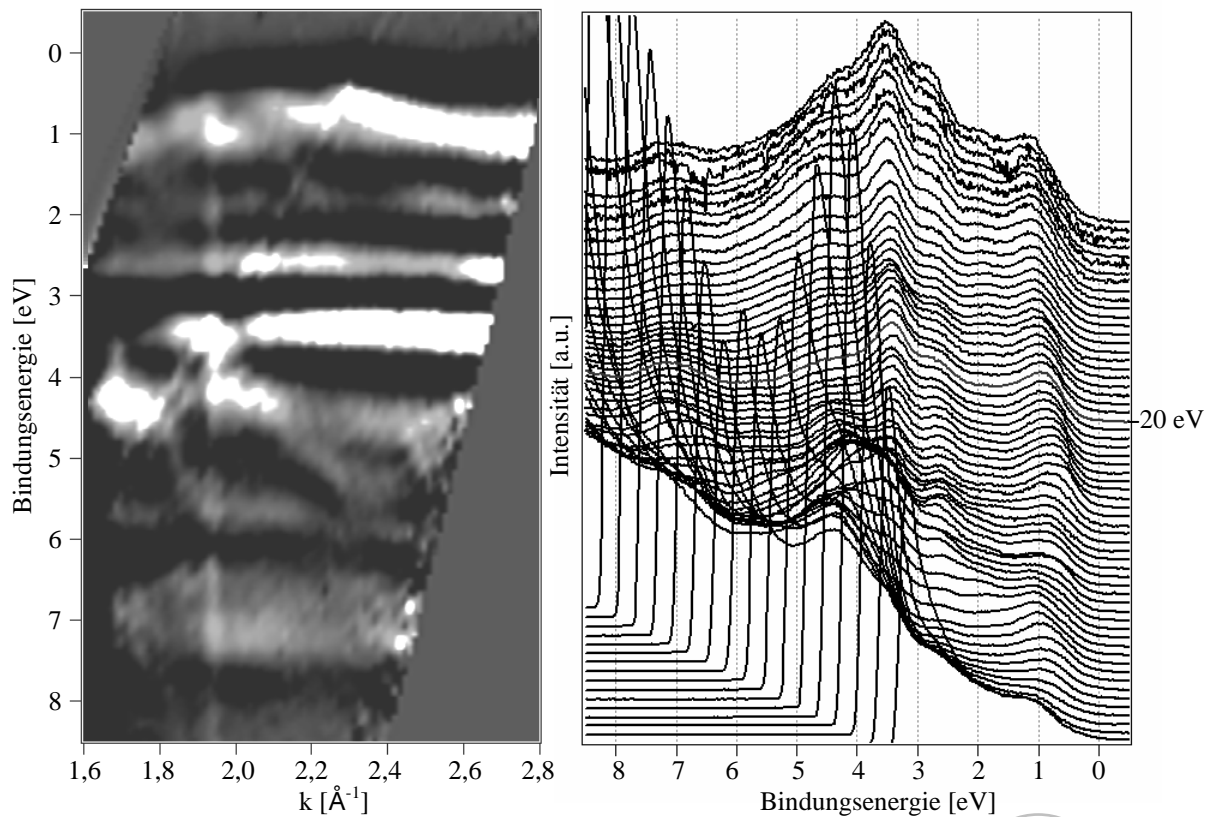
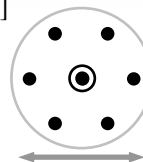
Im Folgenden sind alle Ergebnisse der Bandstrukturmessungen zusammengestellt, die an der $\text{CuInS}_2(112)$ -Probe (**Kapitel 4.2.2**), der CuInS_2 -Spaltfläche (**Kapitel 4.3**) und der $\text{CuInS}_2(001)$ -Probe (**Kapitel 4.2.3**) durchgeführt wurden. Die Messungen sind entsprechend der im fünften Abschnitt aufgeführten Tabellen (**Tab. 5.1**, **Tab. 5.2** bzw. **Tab. 5.3**) geordnet und durchgehend nummeriert. Für jede Messung zeigt das rechte Bild die Rohdaten in Form einer Spektrenreihe. Im linken Bild ist dagegen die zugehörige k-Matrix (**Kapitel 3.3.5**) des in den Impulsraum transformierten Datensatzes dargestellt.

Zur Orientierung ist jeder Messung eine Abbildung angefügt, die die Ausrichtung des jeweiligen LEED-Bildes, der Polarisationsrichtung und der Messrichtung illustriert. Diese ist entsprechend der folgenden Legende zu lesen:

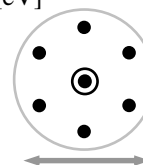
	Polarisationsrichtung
	LEED-Reflex
	LEED-Reflexe mit Terrassenstruktur
	azimutale k_{\parallel} -Messung
	polare k_{\parallel} -Messung
	k_{\perp} -Messung

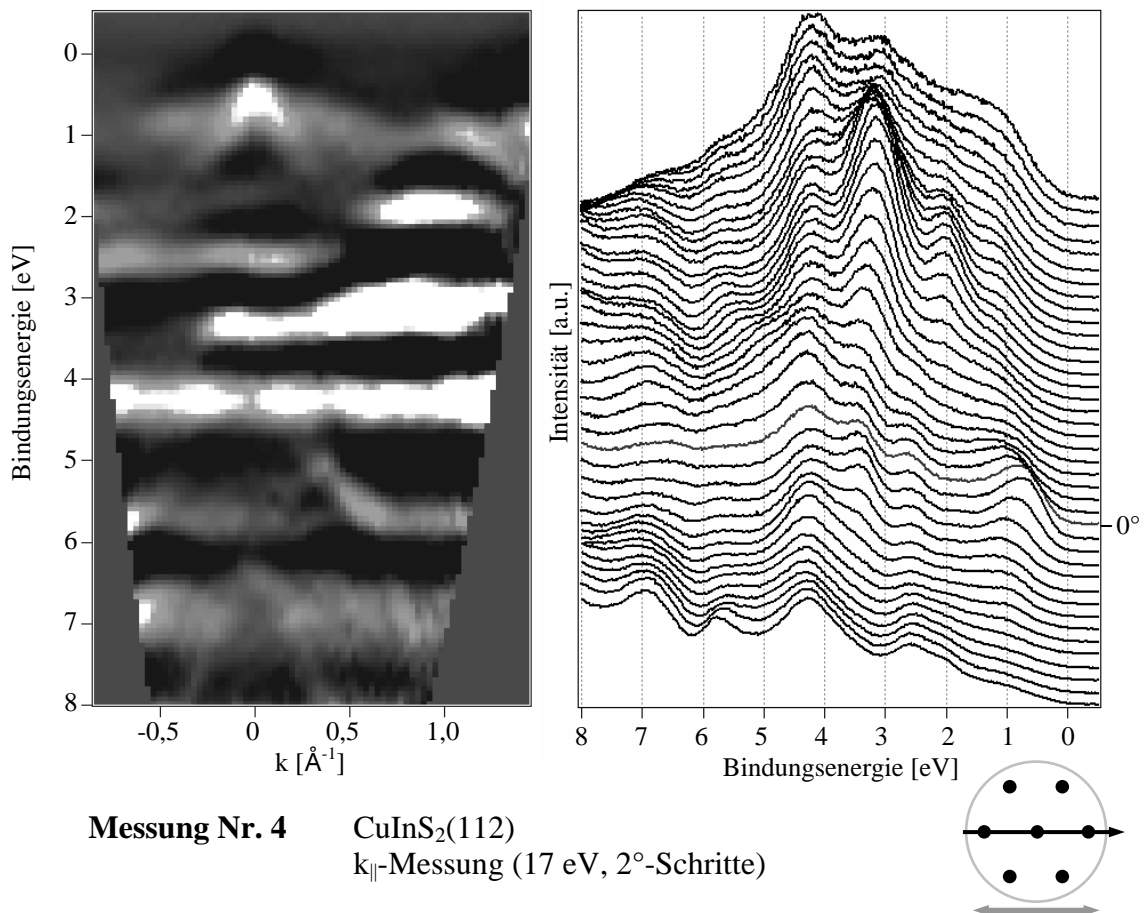
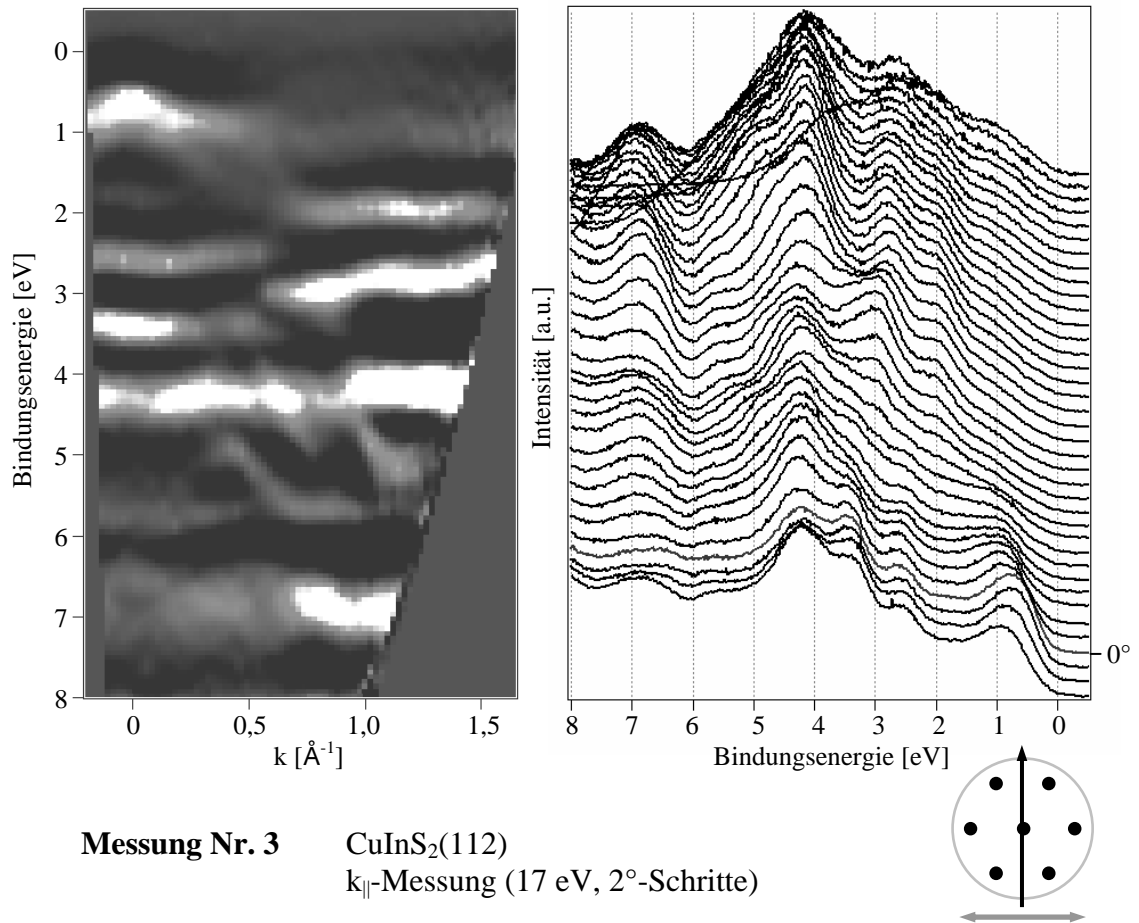


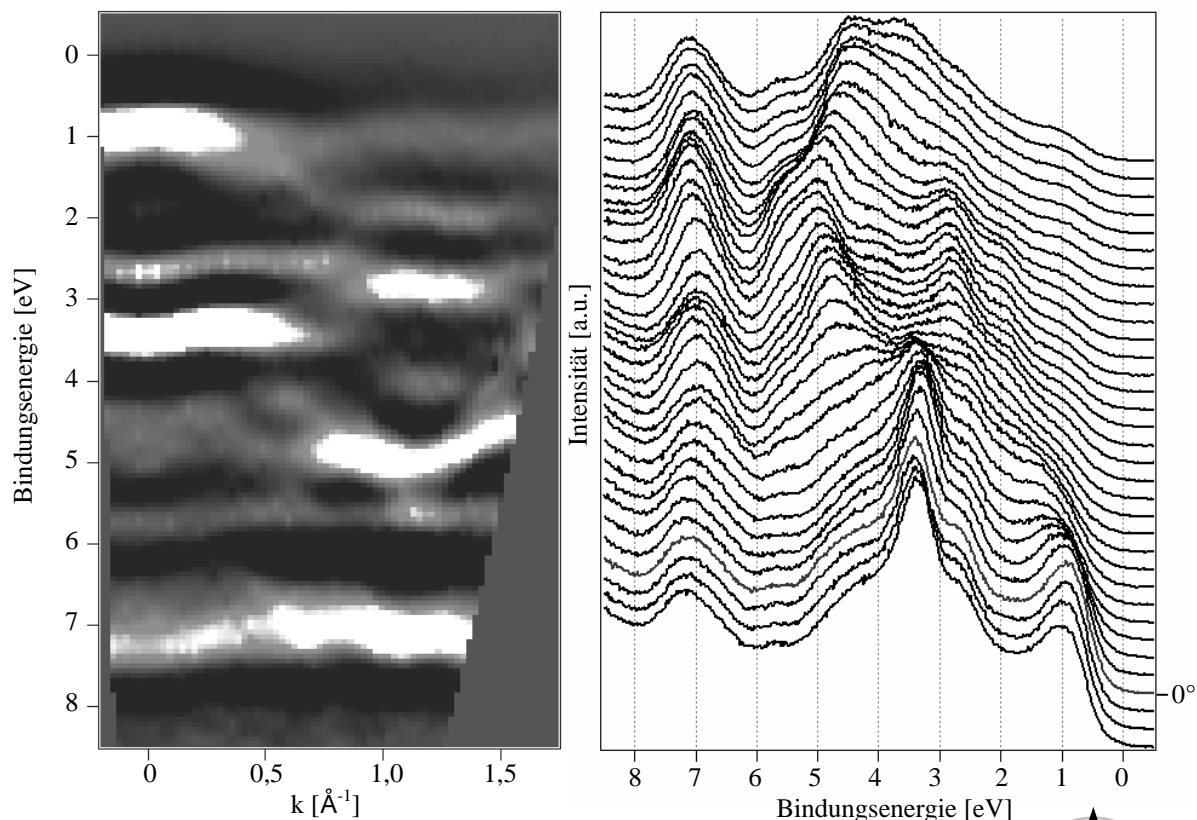
Messung Nr. 1 $\text{CuInS}_2(112)$
 k_{\perp} -Messung (9-27 eV, 0,3 eV-Schritte)



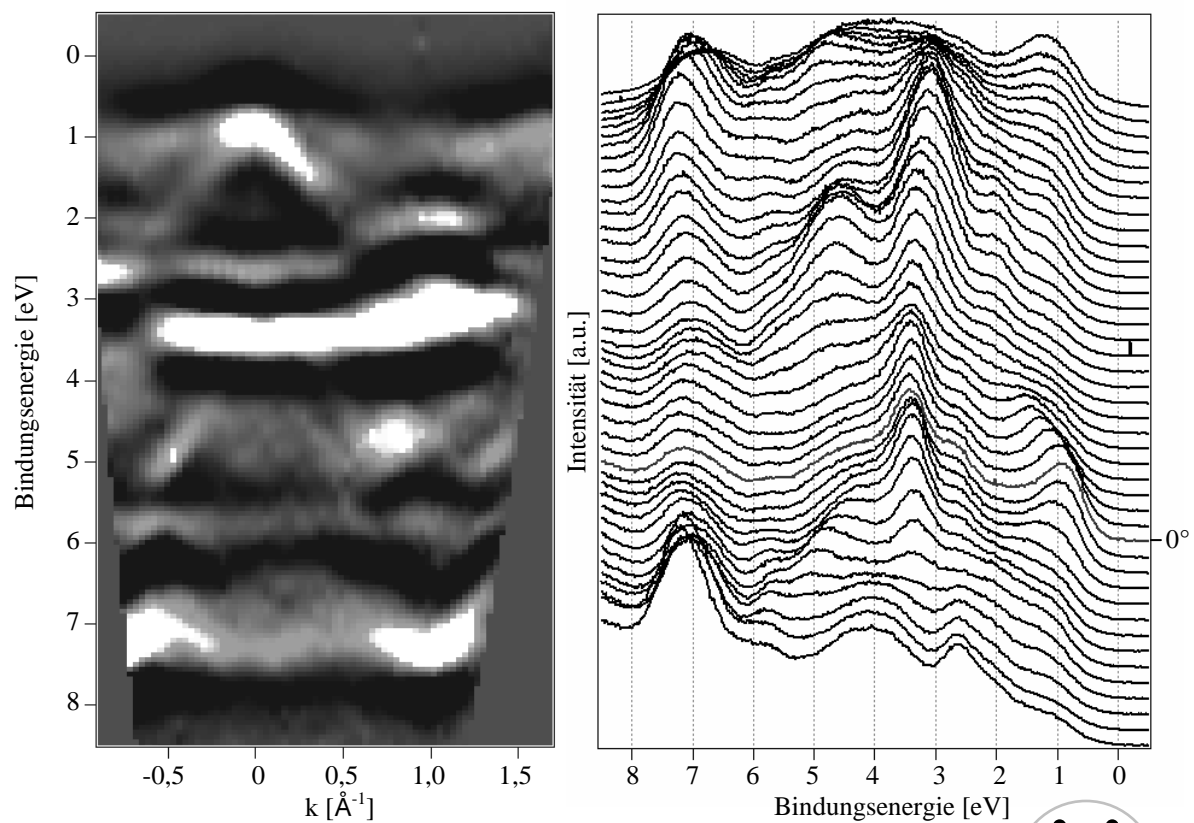
Messung Nr. 2 $\text{CuInS}_2(112)$
 k_{\perp} -Messung (9-27 eV, 0,3 eV-Schritte)



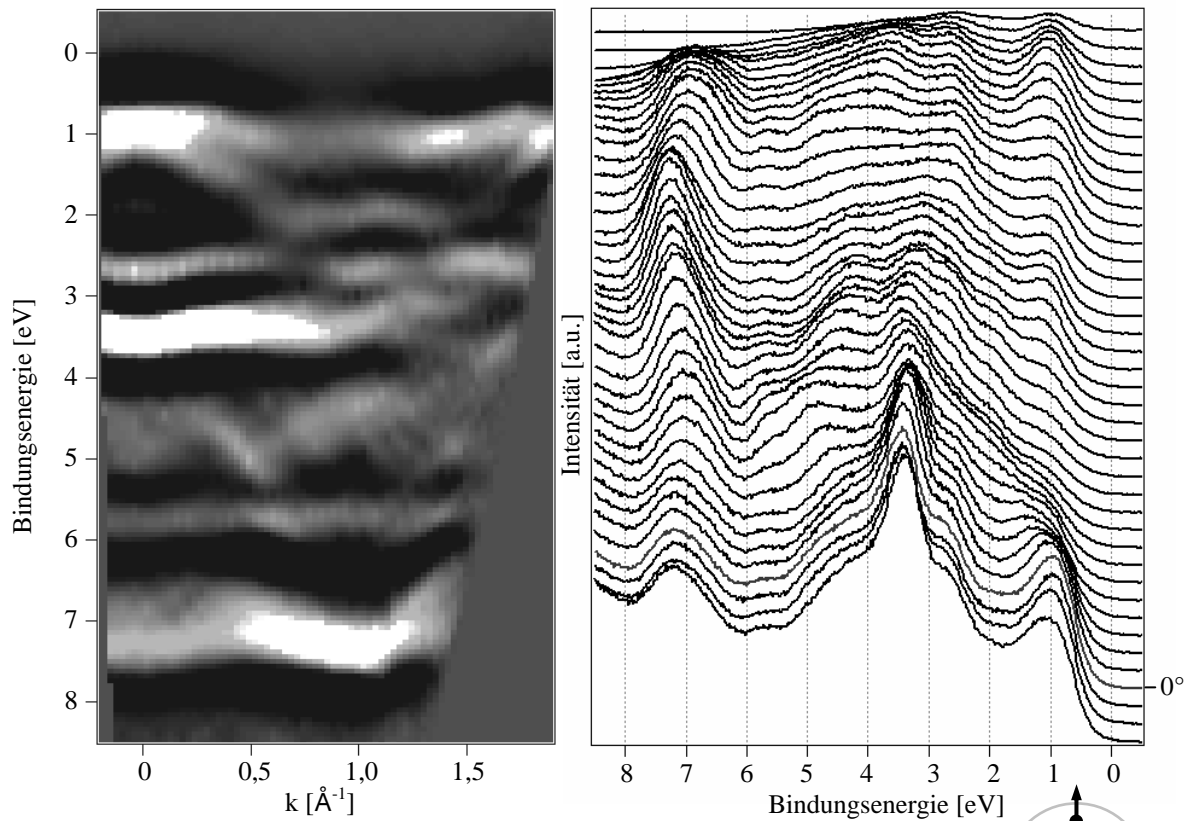




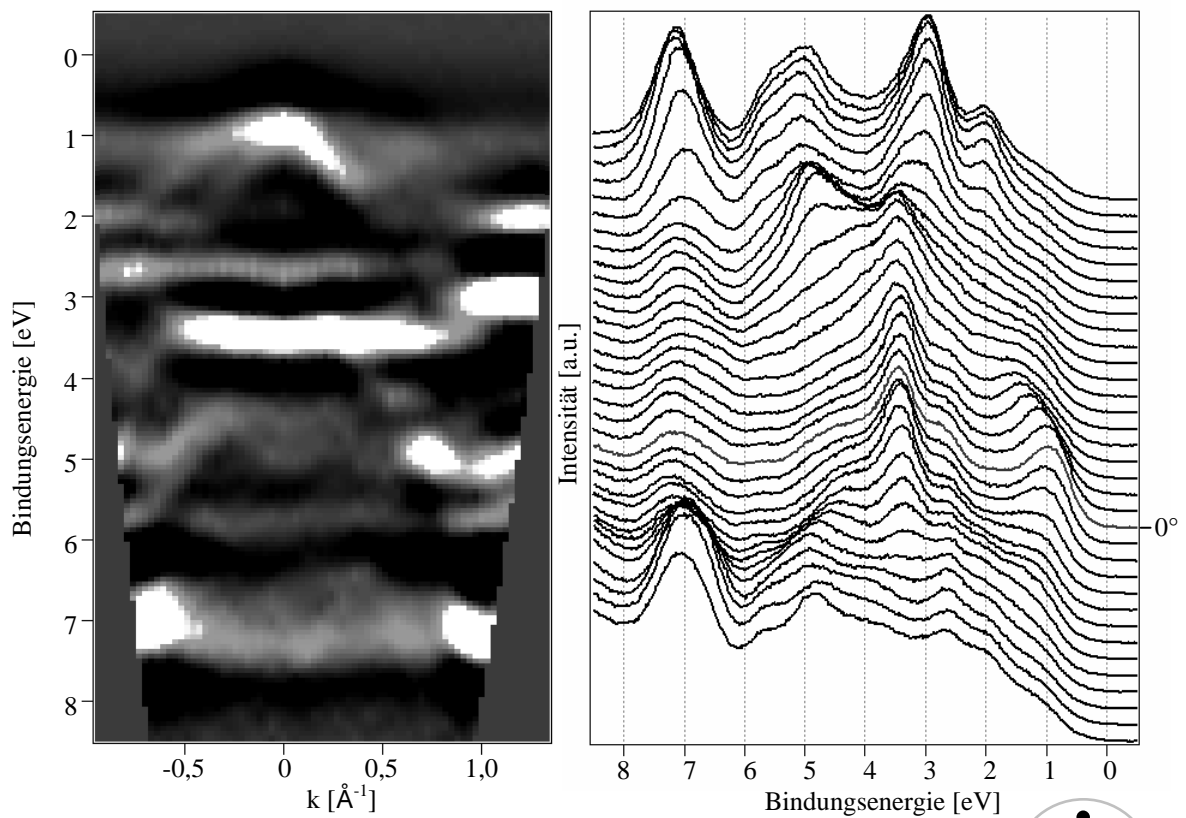
Messung Nr. 5 $\text{CuInS}_2(112)$
 k_{\parallel} -Messung (20 eV, 2° -Schritte)



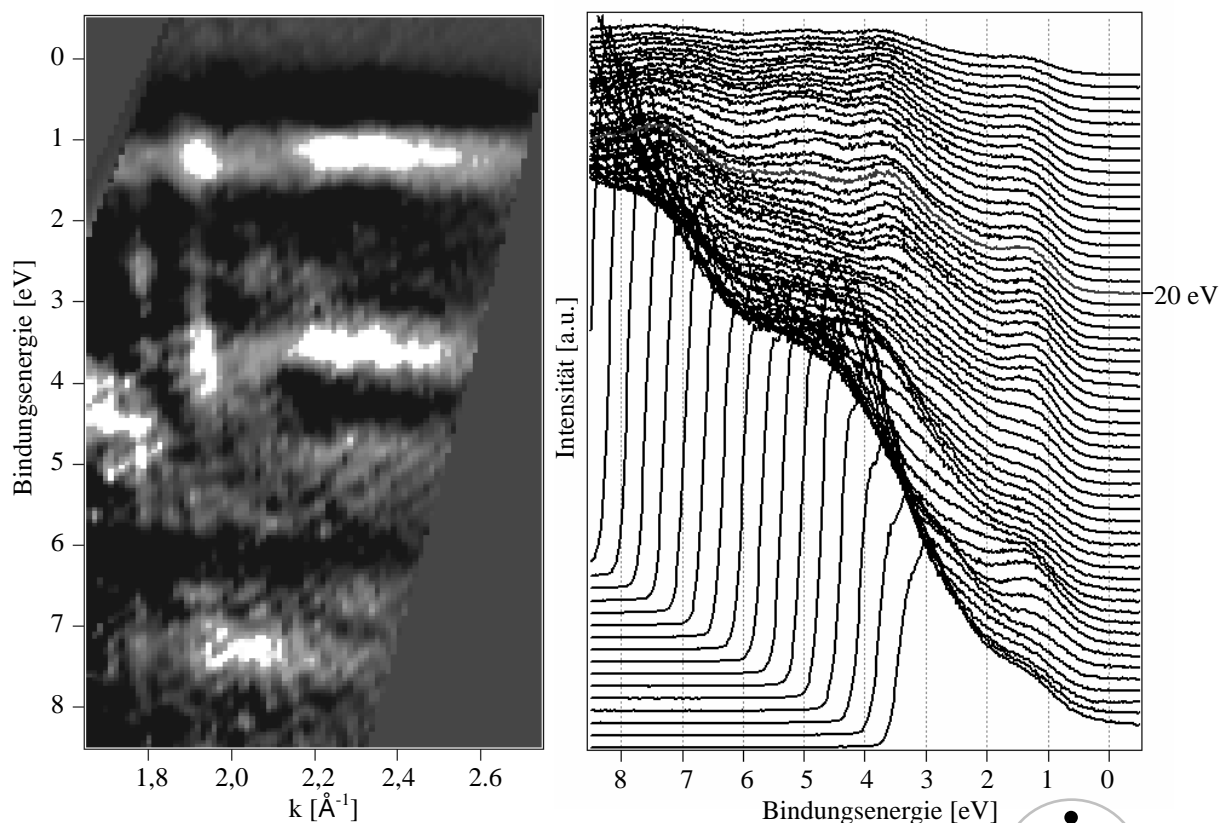
Messung Nr. 6 $\text{CuInS}_2(112)$
 k_{\parallel} -Messung (20 eV, 2° -Schritte)



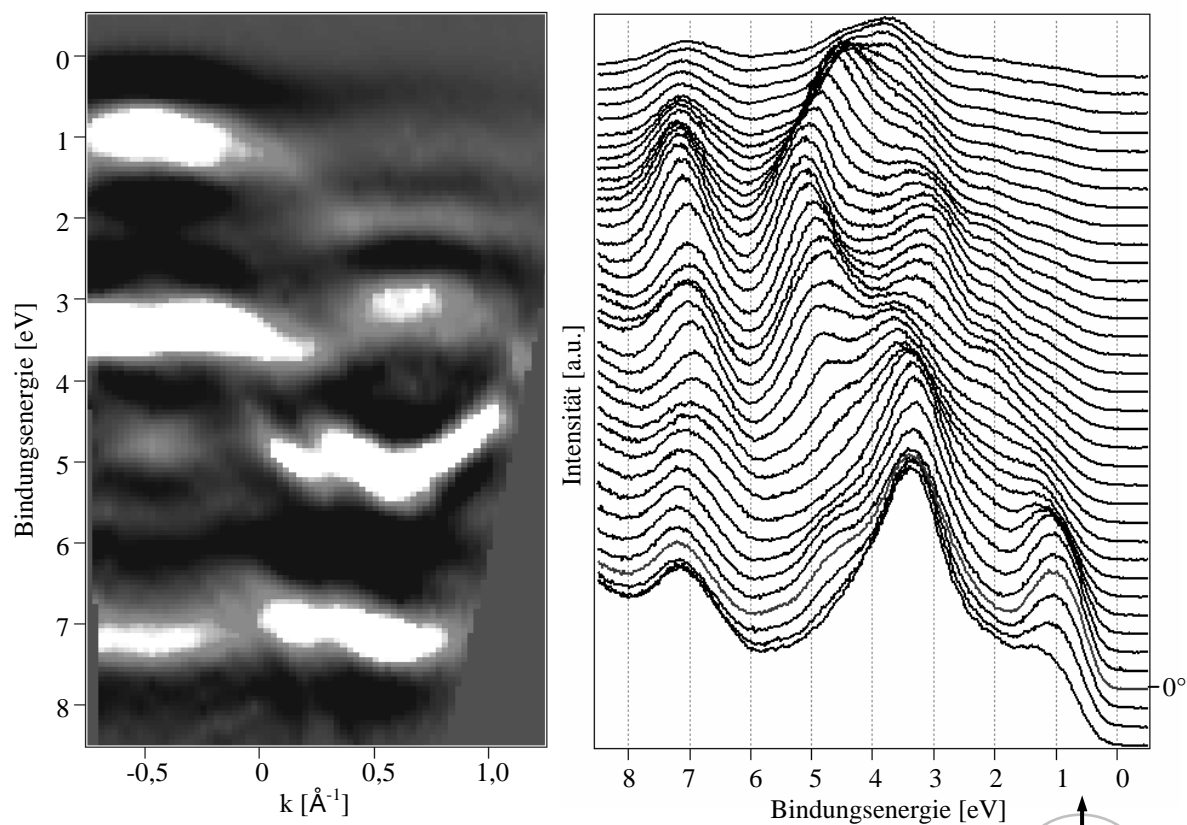
Messung Nr. 7 $\text{CuInS}_2(112)$
 k_{\parallel} -Messung (20 eV, 2° -Schritte)



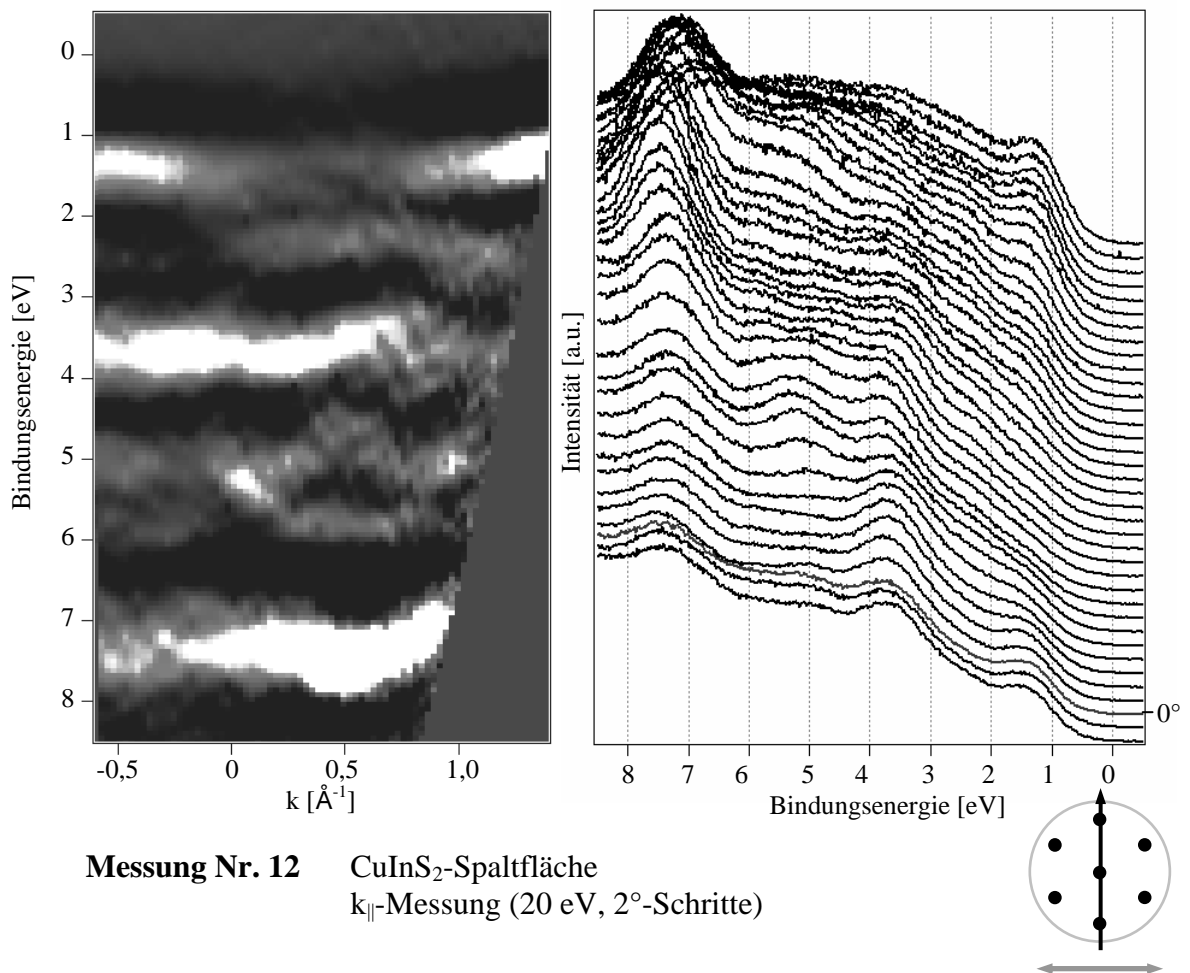
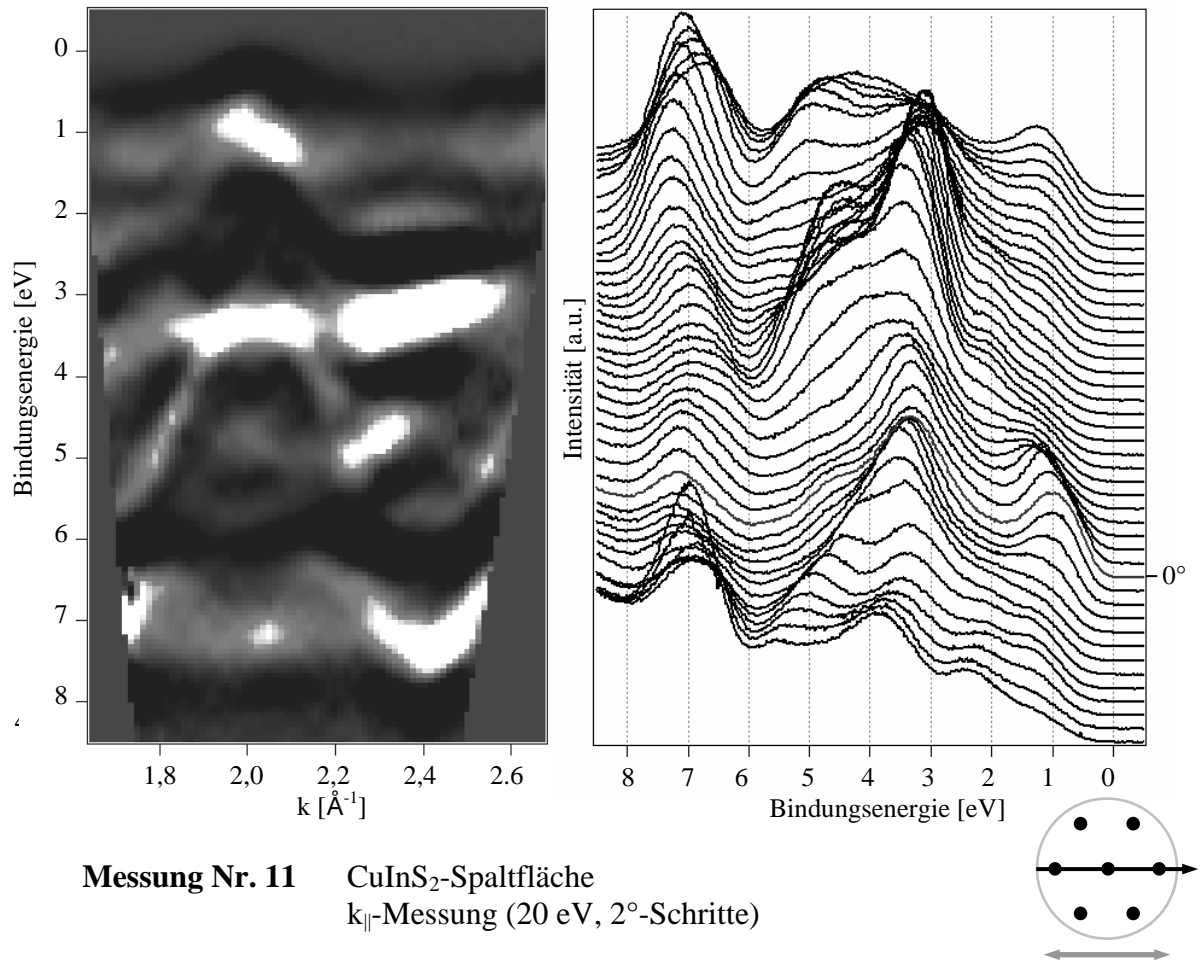
Messung Nr. 8 $\text{CuInS}_2(112)$
 k_{\parallel} -Messung (20 eV, 2° -Schritte)

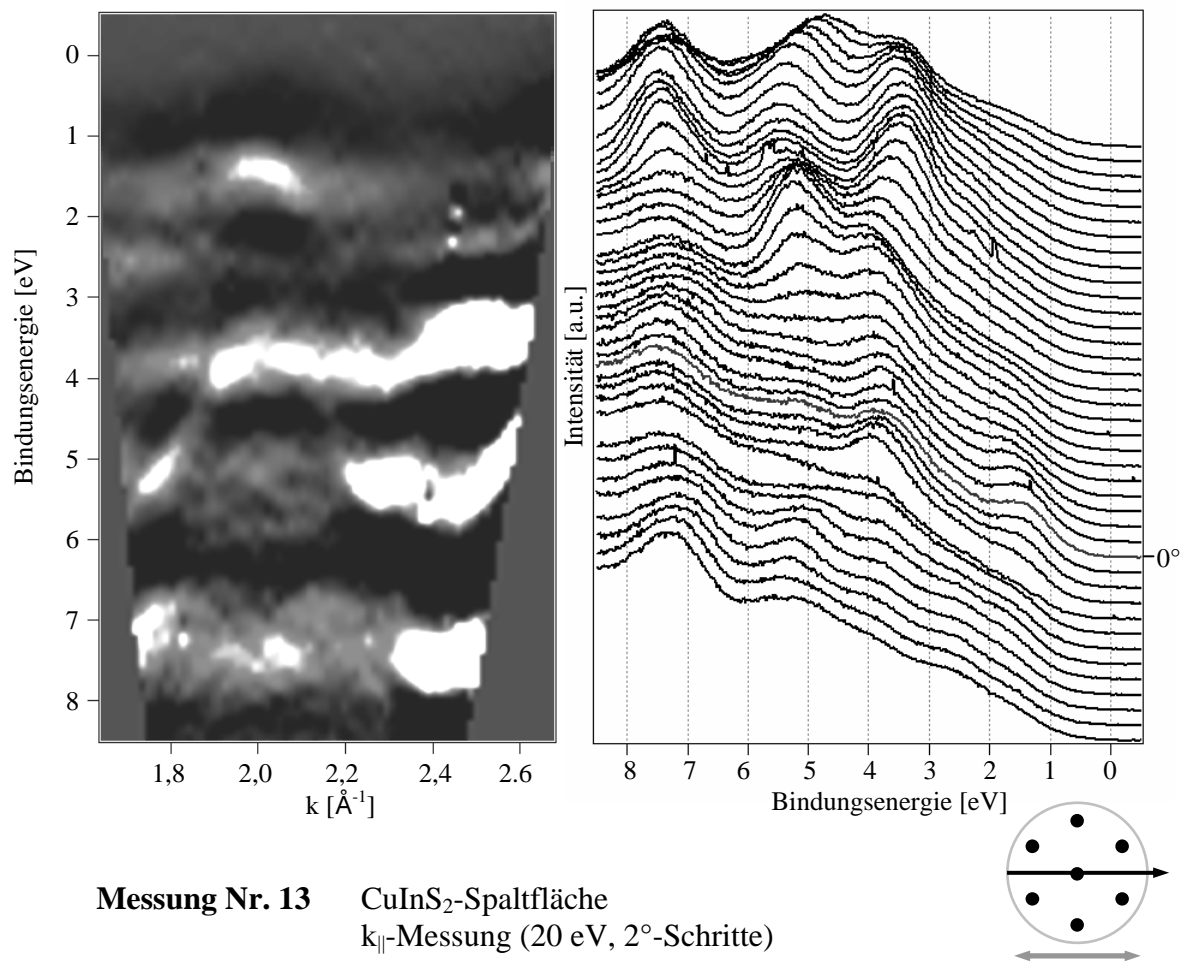


Messung Nr. 9 CuInS_2 -Spaltfläche
 k_{\perp} -Messung (9-24 eV, 0,3 eV-Schritte)

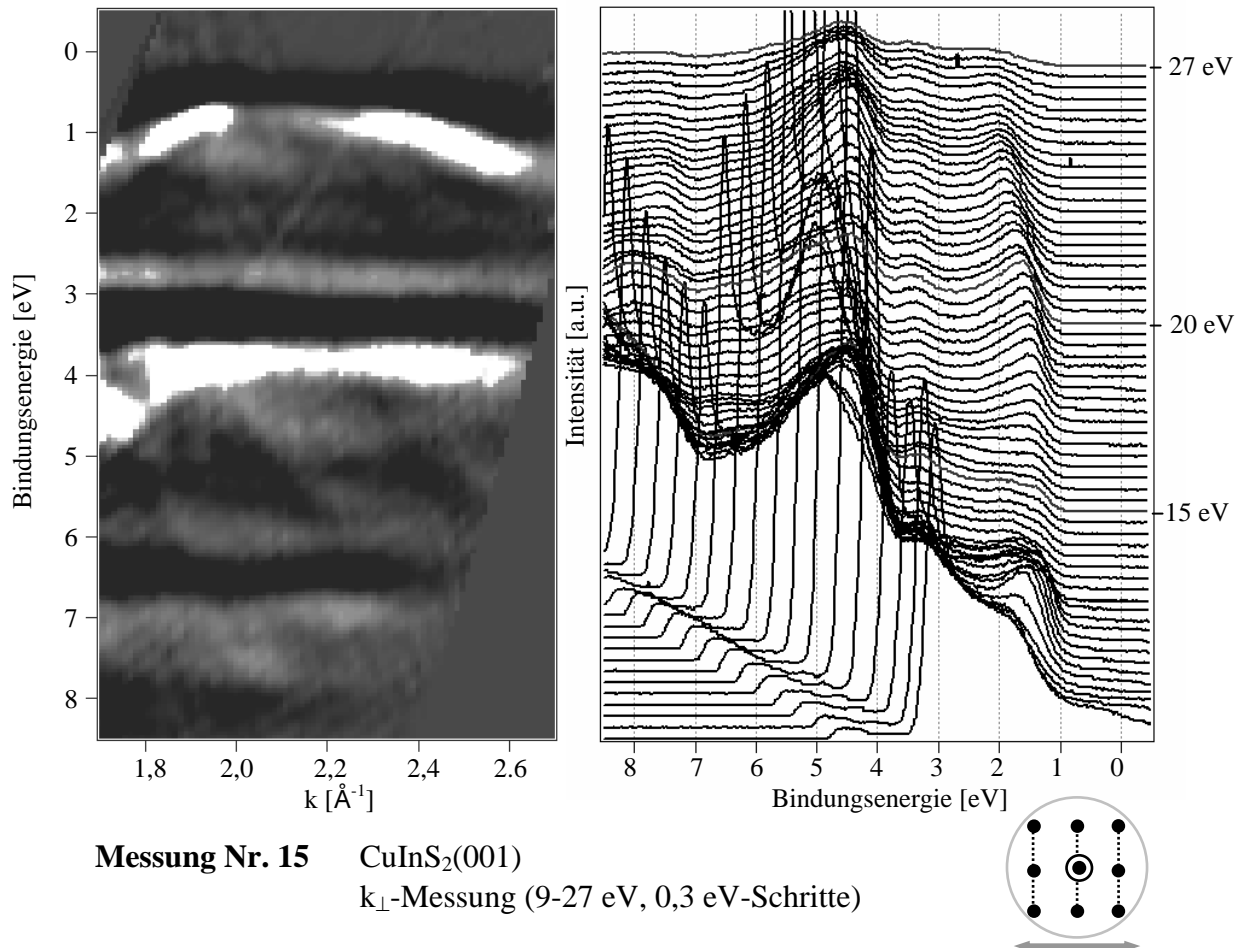
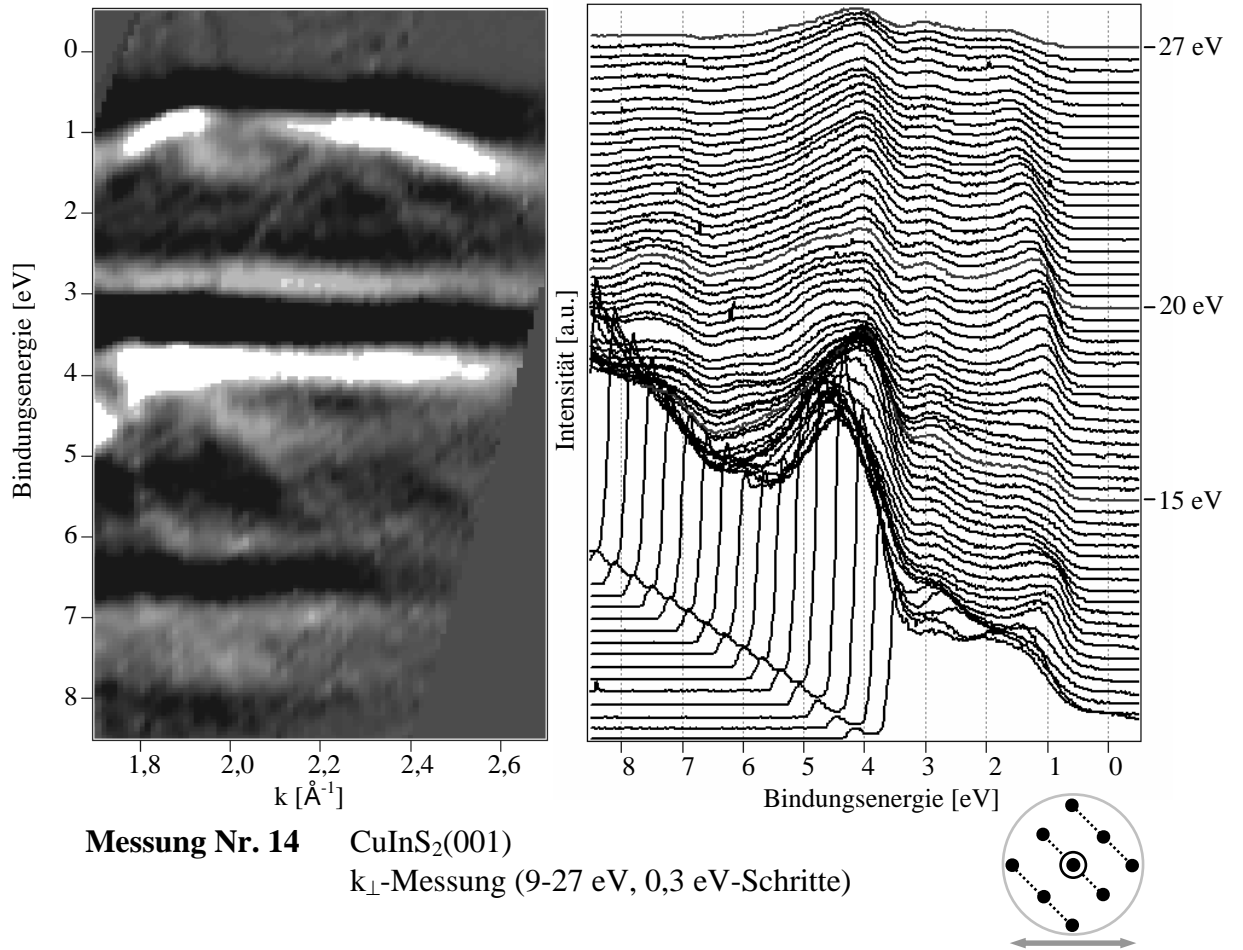


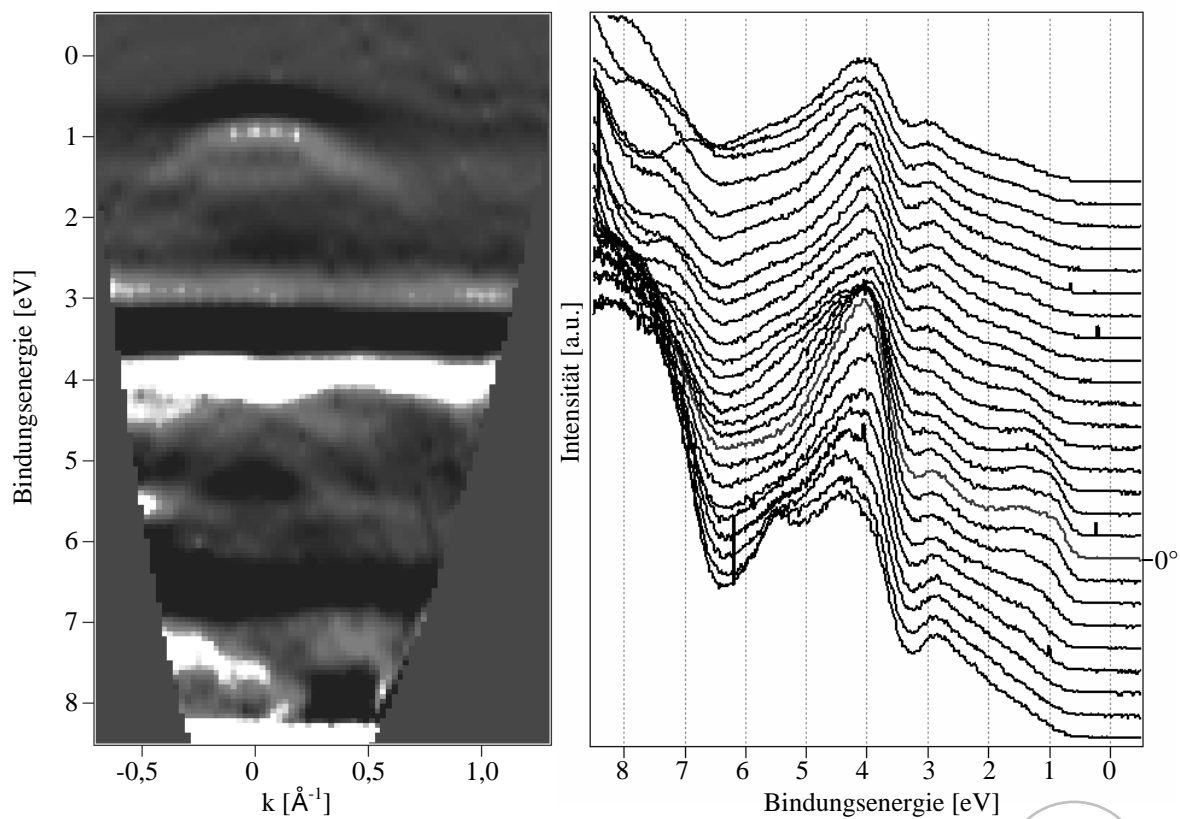
Messung Nr. 10 CuInS_2 -Spaltfläche
 k_{\parallel} -Messung (20 eV, 2°-Schritte)



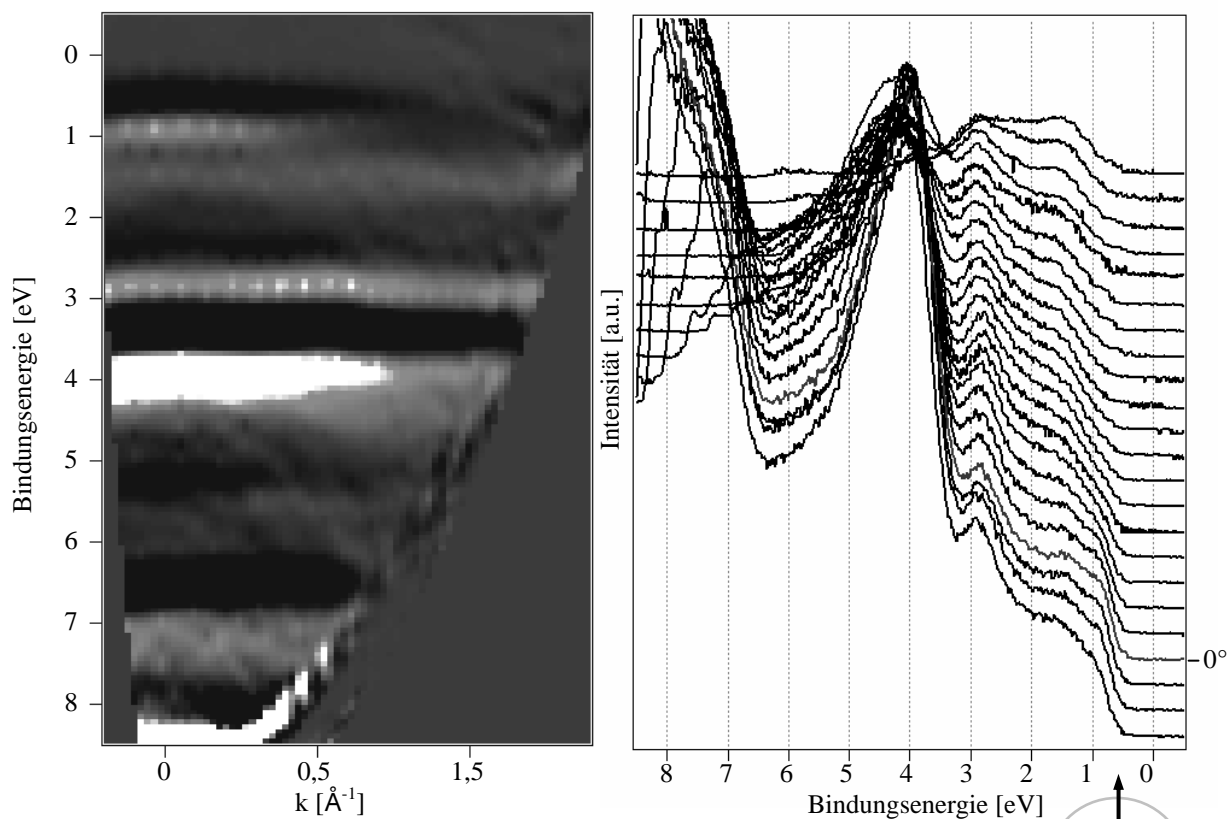


Messung Nr. 13 CuInS_2 -Spaltfläche
 k_{\parallel} -Messung (20 eV, 2° -Schritte)

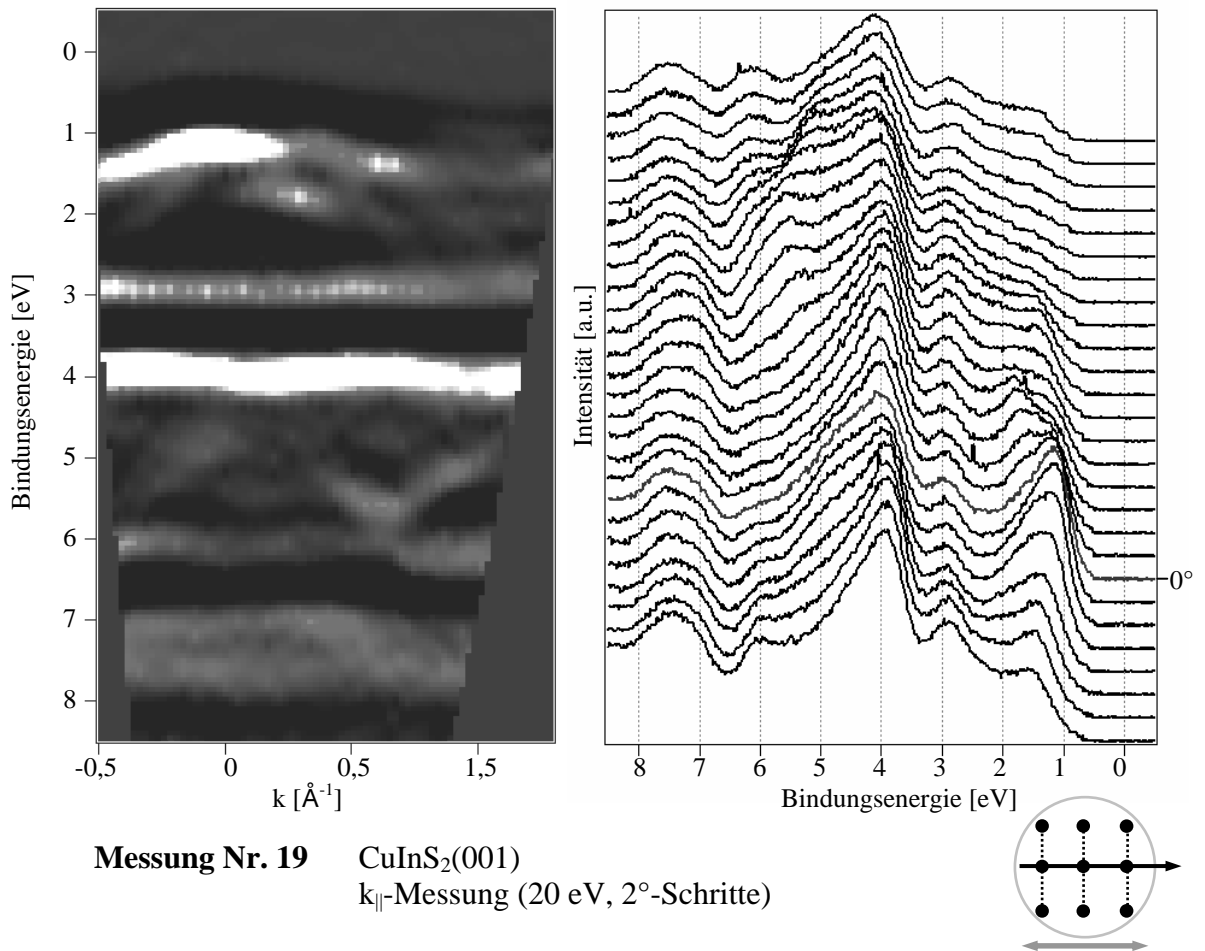
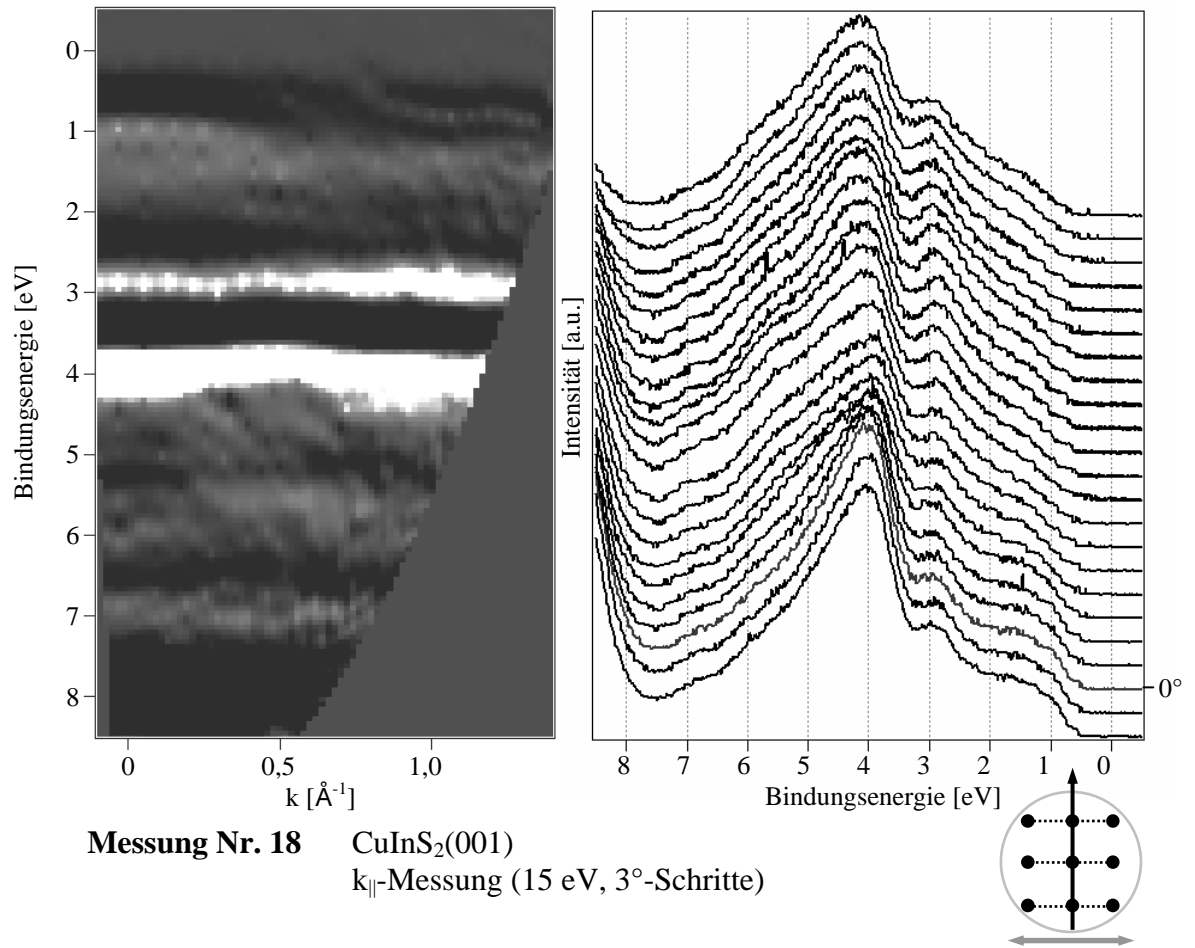


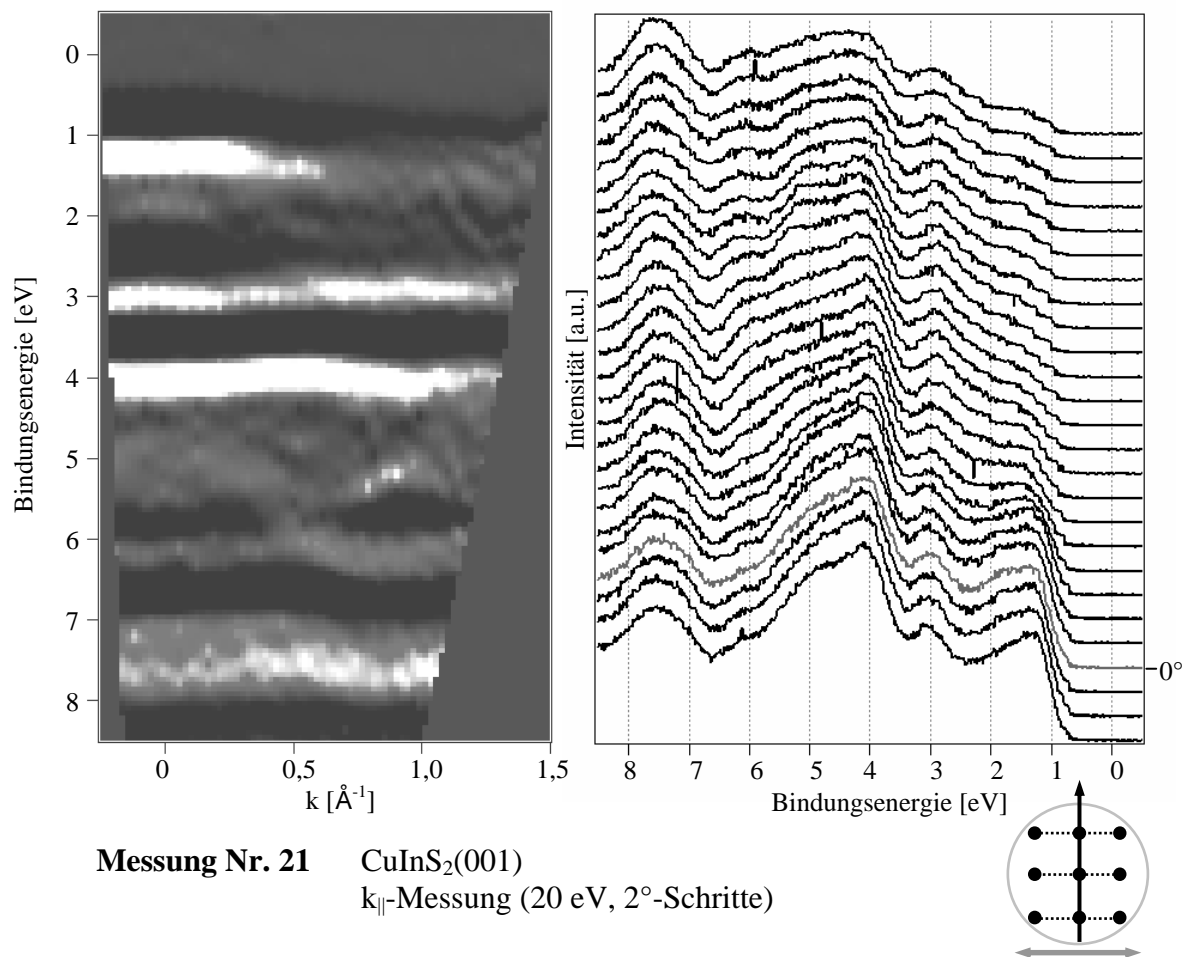
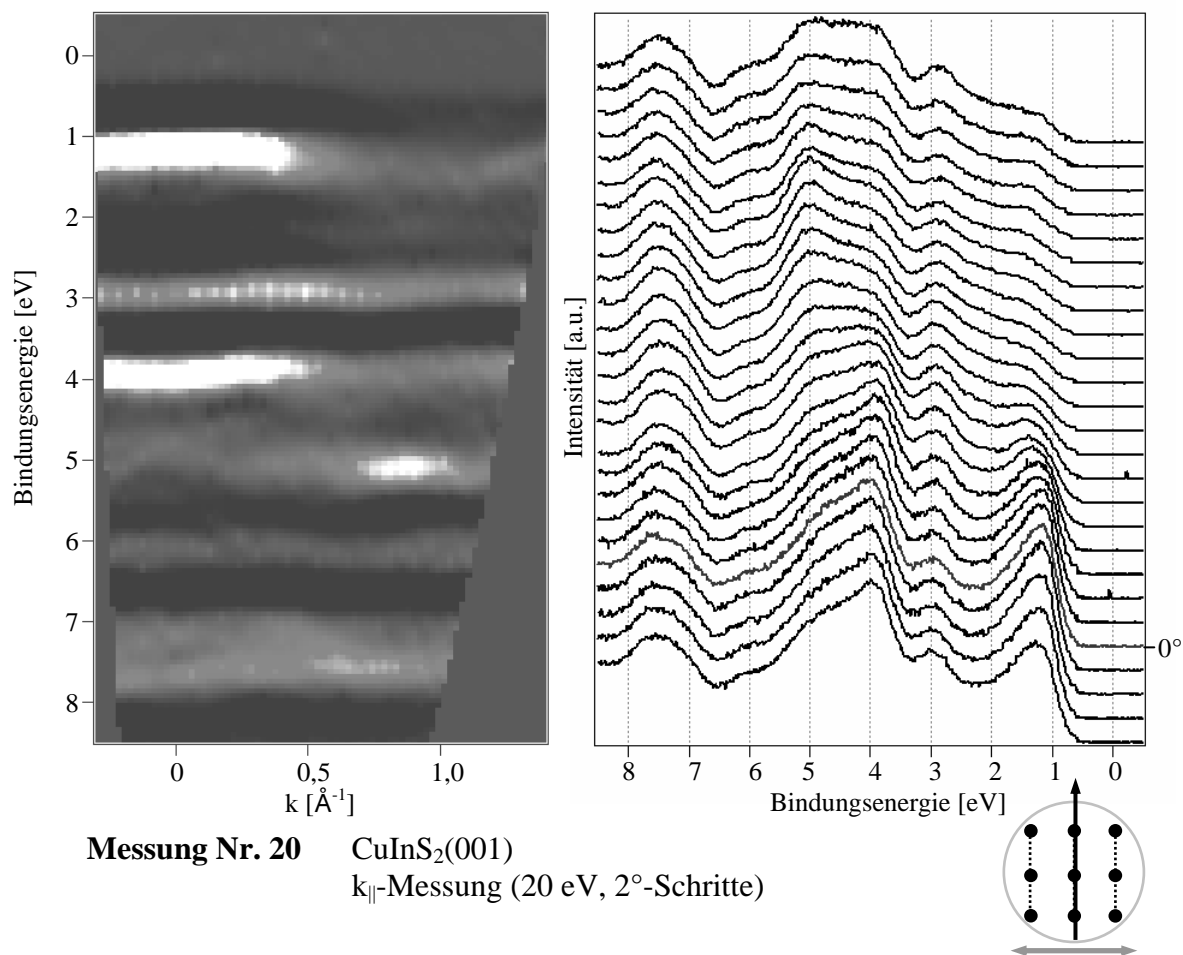


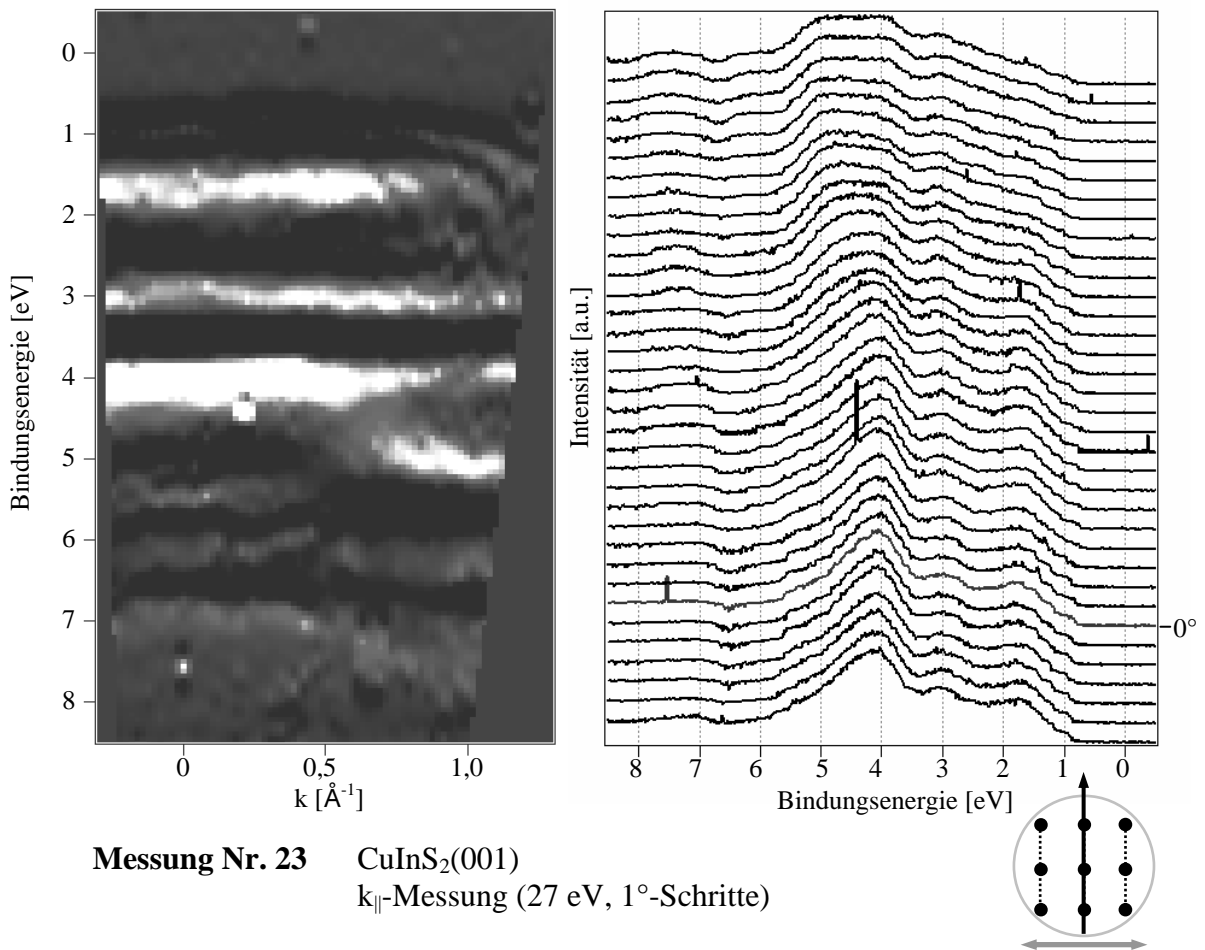
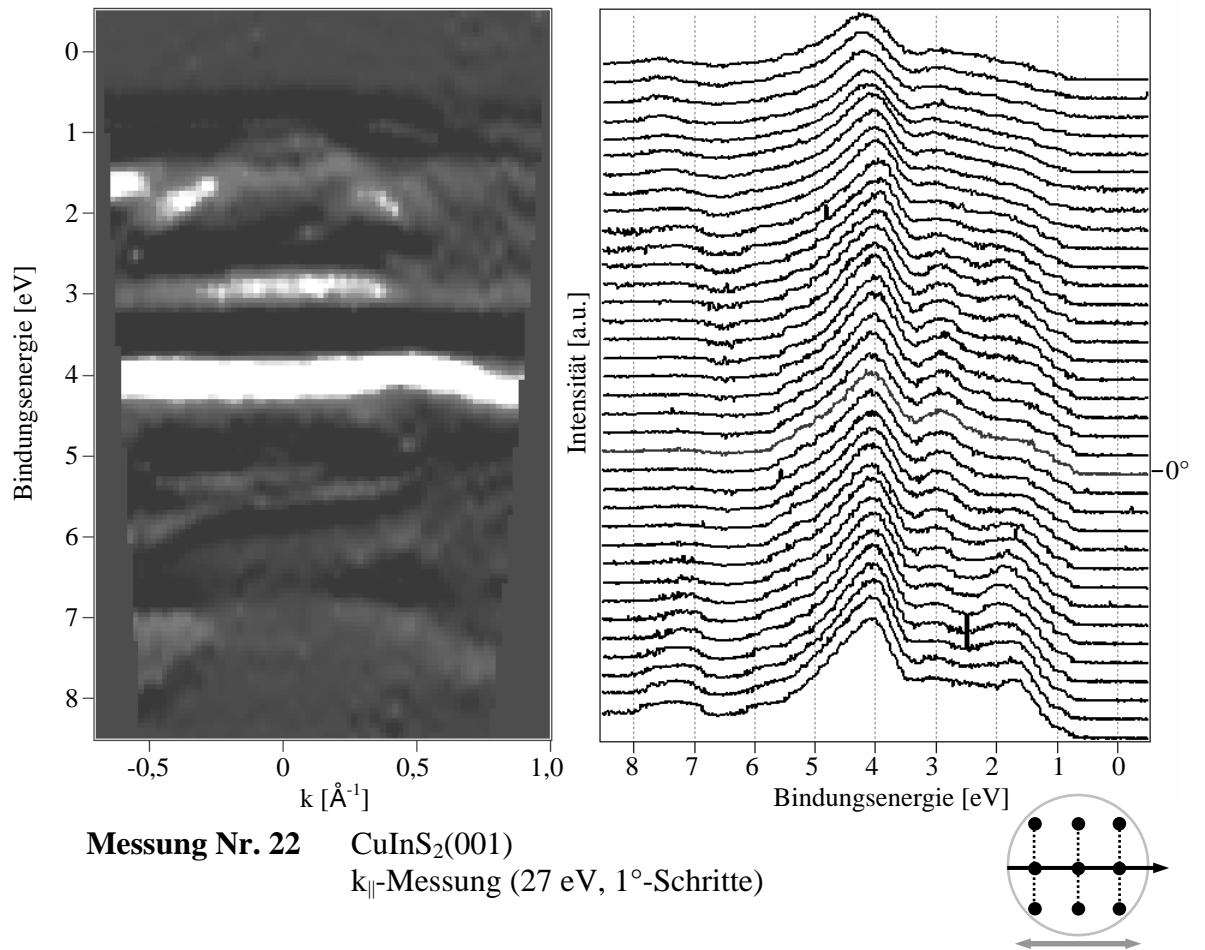
Messung Nr. 16 $\text{CuInS}_2(001)$
 k_{\parallel} -Messung (15 eV, 3° -Schritte)

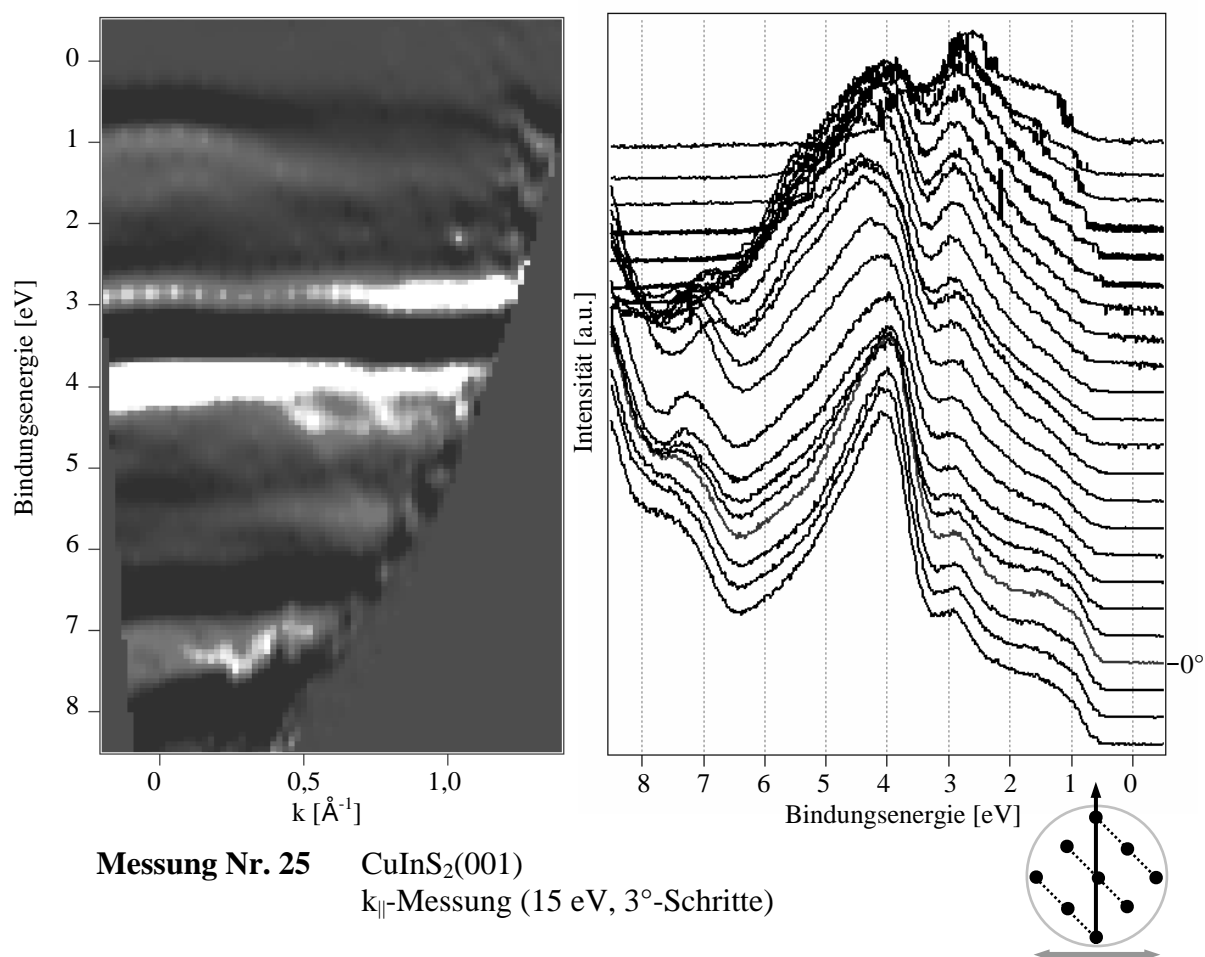
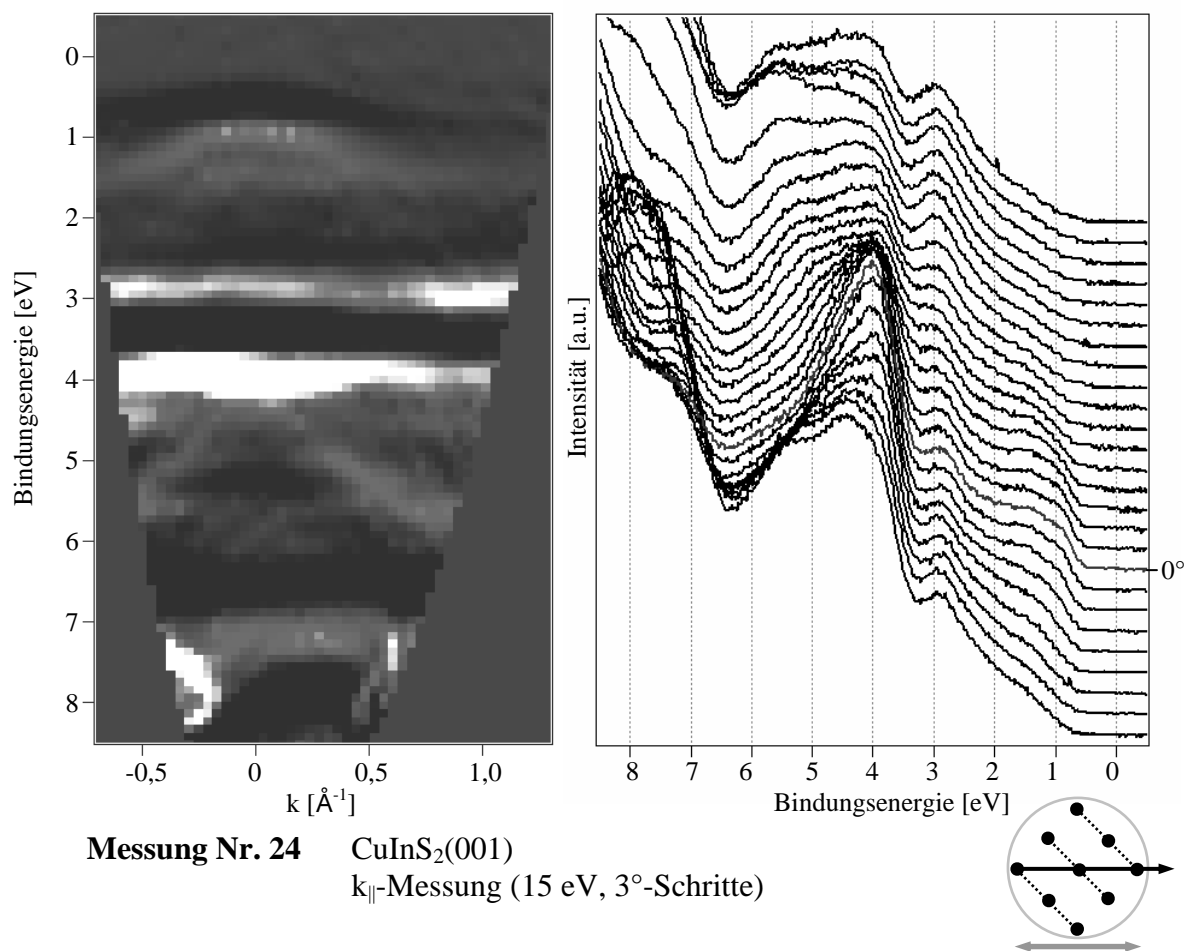


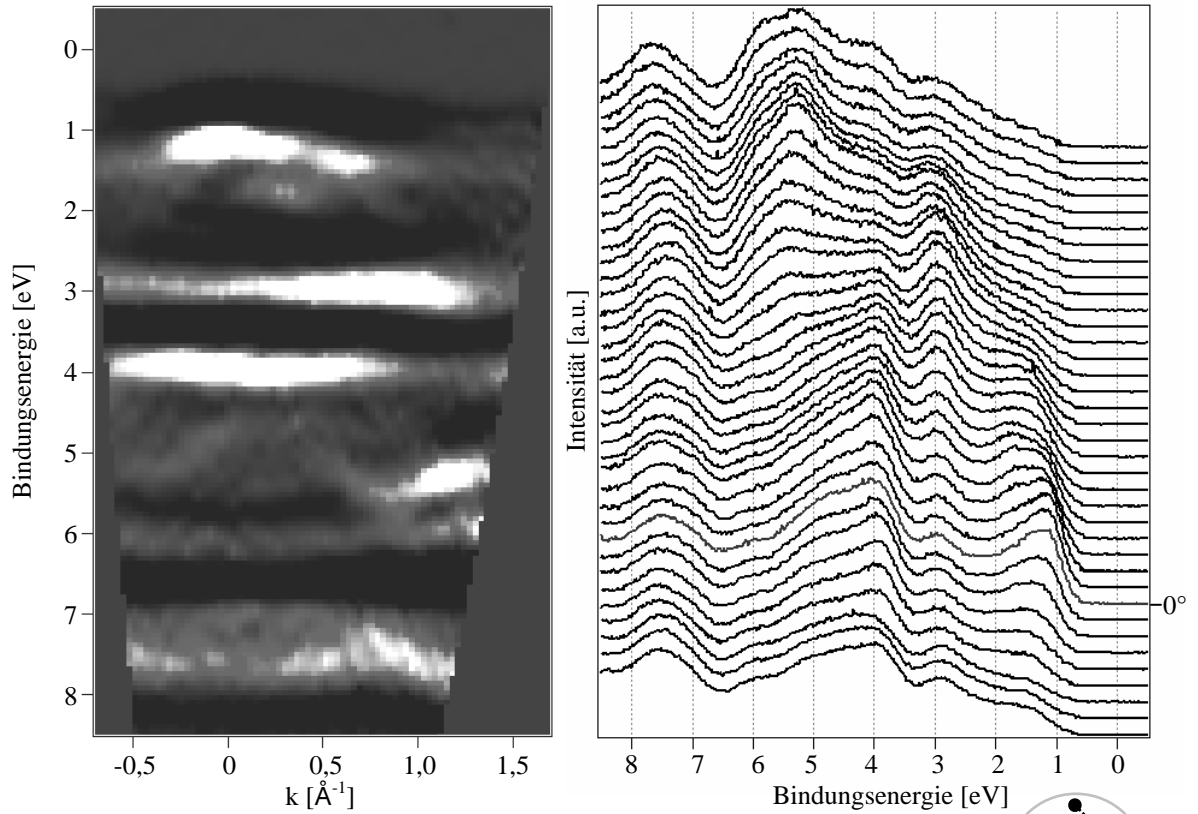
Messung Nr. 17 $\text{CuInS}_2(001)$
 k_{\parallel} -Messung (15 eV, 3° -Schritte)



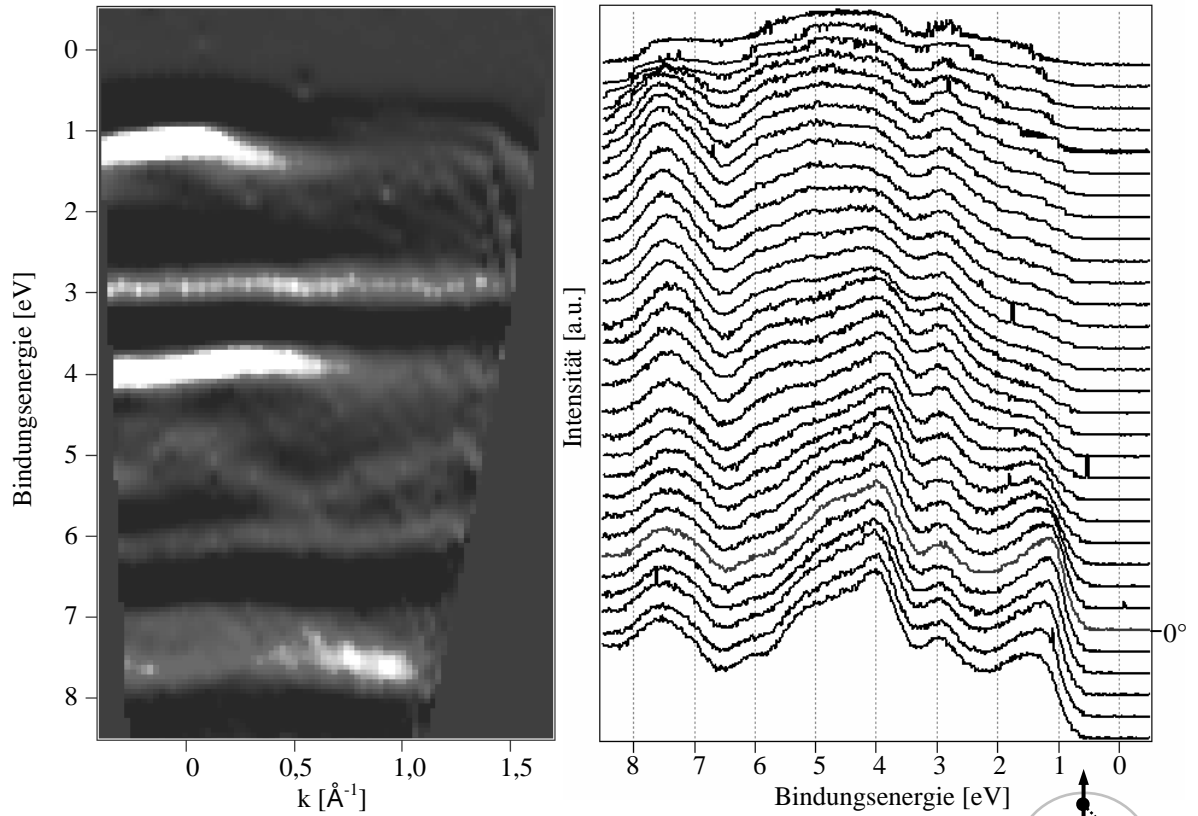




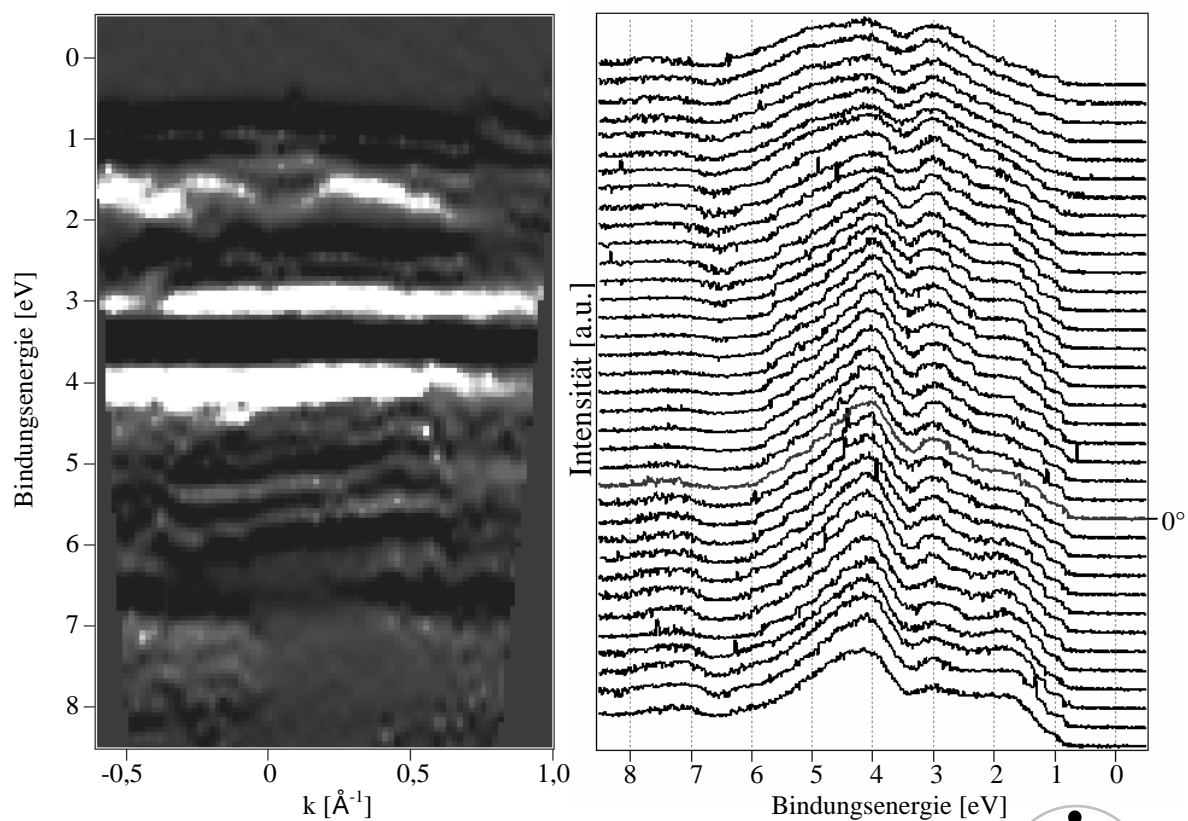




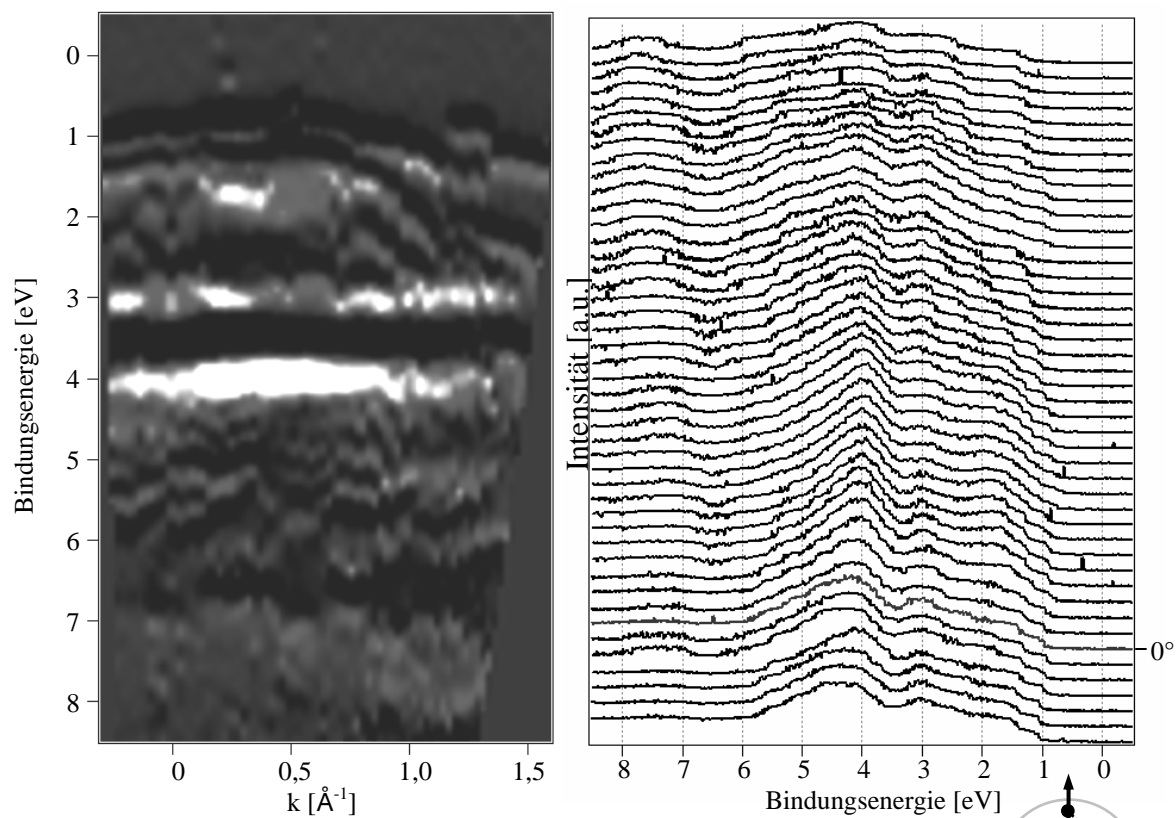
Messung Nr. 26 $\text{CuInS}_2(001)$
 k_{\parallel} -Messung (20 eV, 2° -Schritte)



Messung Nr. 27 $\text{CuInS}_2(001)$
 k_{\parallel} -Messung (20 eV, 2° -Schritte)



Messung Nr. 28 $\text{CuInS}_2(001)$
 k_{\parallel} -Messung (27 eV, 1° -Schritte)



Messung Nr. 29 $\text{CuInS}_2(001)$
 k_{\parallel} -Messung (27 eV, 1° -Schritte)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die es mir ermöglicht haben, diese Arbeit anzufertigen.

Allen voran gilt mein Dank **Herrn Privatdozent Dr. Christian Pettenkofer**, der als Betreuer durch moralische Unterstützung und fachliche Anregungen stets dafür sorgte, dass die Arbeit, besonders gegen Ende, im Fluss blieb und ich nicht die Orientierung verlor. **Herrn Prof. D. Schmeisser**, BTU-Cottbus, danke ich für die spontane Übernahme der universitären Begutachtung und die stets freundliche und ruhige Beratung während der „heissen Phase“. **Herrn Privatdozent Dr. V. Eyert**, Universität Augsburg, verdanke ich durch die enge Zusammenarbeit nicht nur die auf den Punkt berechneten, theoretischen Bandstrukturen. In seiner stets geduldigen Bereitschaft, einen Experimentalphysiker durch das theoretische Dickicht der DFT zu führen, hat er mich auch in der Überzeugung bestärkt, dass theoretische und Experimentalphysiker tatsächlich nicht nur über die Kluft der Veröffentlichungen miteinander kommunizieren und arbeiten sollten, sondern es auch können. Bei **Frau Dr. S. Herting-Agthe**, Kuratorin der mineralogischen Sammlung der TU-Berlin, möchte ich mich für die erleuchtenden Diskussionen über Zwillinge im Allgemeinen und Chalkopyrite im Besonderen bedanken.

Das angenehme Arbeitsklima in der Arbeitsgruppe sowie nicht zuletzt die stetige Hilfsbereitschaft und das Interesse meiner Kollegen trug wesentlich zur Motivation, zum Spass an der Arbeit und deren Gelingen bei.

Meinen unmittelbaren Vorgängern am „Integrierten System“, **Dr. Wolfram Calvet** und **Dr. Ralf Hunger**, danke ich, dass sie mich mit ihren profunden Erfahrungen im Umgang mit dem Materialsystem CuInS_2 und dessen epitaktischer Abscheidung unterstützt haben. Wolfram sei an dieser Stelle besonders gedankt für die einführende Betreuung am „Integrierten System“ und Ralf für die Unterstützung bei den zahlreichen TGM7-Messzeiten sowie der nimmermüden Diskussion über das Rätsel der Chalkopyrit-LEED-Bilder.

Diplom-Naturwissenschaftler und Dr. rer. nat. in spe Stefan Andres stand mir nicht nur bei diversen Messungen zur Seite, sondern fand sich auch stets zu Grübeleien über innere Potentiale, Brillouin-Zonen und reziproke Räume sowie zu diversen Kinobesuchen und anderen „Breaks“ bereit. An ihn wie auch **Dr. Patrick Hoffmann** geht mein Dank unter anderem für die tapfere Bewältigung der Aufgabe eines dezidierten Korrekturlesens.

Bereitwillige und geduldige Opfer für *ad-hoc*-Referate über Verständnisprobleme mit anschließenden Diskussionen fand ich darüber hinaus stets in **Dr. Joachim Wider** und **Dr. Tilo Plake**. Zudem sei Tilo für die mindestens ebenso weitreichende wie immerwährend gültige Erkenntnis gedankt: „*Ergebnisse stellen sich immer erst am Freitagnachmittag ein.*“

Keine derartige Arbeit ist ohne tatkräftige technische Unterstützung möglich. So hat **Wolfgang Bremsteller** stets unschätzbare Aufbau-, Reparatur- und Manövrierhilfe geleistet, während **Herbert Sehnert** als ruhender Felsen mit seinem Geheimwissen über verloren geglaubte Gegenstände und dem schon an psychologische Kriegsführung gemahnenden Umgang mit bürokratischen Schwierigkeiten („*Es ist nach vier – na, dann kann ich ja jetzt Stickstoff holen gehen.*“) immer aufs Neue verblüffte. Nicht vergessen sei in diesem Zusammenhang auch die **BESSY-Nutzerbetreuung**, die garantierte, dass es im Ring immer schön rund ging, damit unsereins messen konnte.

Für ihre Geduld bei SEM- und EDX-Untersuchungen diverser Proben geht mein Dank an **Frau Dipl.-Met. I. Sieber**, der es immer wieder gelang, interessante Ausschnitte auf ‚harmlosen‘ Proben zu finden. **Herrn Dr. S. Fiechter** möchte ich für die engagierte und freundliche Unterstützung durch zeitaufwändige XRD-Messungen an den dünnen Schichten danken. **Herr Dr. I. Lauermann** stand immer bereit, sich Fragen der Chemie und des entsprechenden Labors anzunehmen – vielen Dank! Den Besatzungen der Sekretariate und Verwaltung, insbesondere **Frau H. Balluneit**, **Frau K. Regelin** und **Frau I. Böhm**, danke ich herzlichst für die Hilfe beim Meistern bürokratischer Hürden.

Ein besonderer Dank geht an **Frau Dr. E. Holub-Krappe**, die mir im Vorfeld der Arbeit die Möglichkeit gab, ‚Laborluft zu schnuppern‘. **Herrn Dr. med. R. Hardung** verdanke ich es, dass ich diese Arbeit überhaupt in Angriff nehmen konnte.

Einen speziellen Dank meiner persönlichen, fränkischen („*Frei statt Bayern!*“) Motivationsassistentin, **Christina Hörmann**, die nicht müde wurde, sich nach dem Stand der Dinge zu erkundigen. **Olaf, Niko** und **Thomas** danke ich, weil sie mit dieser Arbeit nichts zu tun hatten und mich trotzdem noch kennen. Meiner Nachbarin und besten Freundin, **Dr. vet. med. Anna Kosmol**, habe ich für vieles zu danken, aber im Zusammenhang mit dieser Arbeit vor allem für die abendlichen, interdisziplinären Laptopsessions. Durch sie verlor ich die wirklich wichtigen Dinge im Leben nicht aus den Augen... wie den Calciummetabolismus von nicht-laktierenden Kühen! Und ich will nicht wissen, was von meinem Monitor alles rüberschwappte. Der grösste Dank gilt jedoch **meinen Eltern**, die mich in jeder nur erdenklichen Art und Weise unterstützt haben und sich dabei nicht zuletzt beim Korrekturlesen unverdrossen Seite um Seite durch Fachchinesisch kämpften.

VIELEN DANK!